ORSAY
Série A
N° d'ordre
926

Inscrit aux archives originales du Centre de Documentation CNRS sous le n° AO 6811

T H E S E S

présentées

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences

par

Jean CHARVOLIN

1ère Thèse : Mouvements moléculaires dans les phases liquide-cristallines d'un système eau-savon.

Soutenues le 22 Mars 1972 devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL — Président

de GENNES
RIGNY
LUZZATI
BLOOM
— Examinateurs

ORSAY
Série A
N° d'ordre
926

Inscrit aux archives
originales du Centre de
Documentation CNRS
sous le n° AO 6811

T H E S E S

présentées

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences

par

Jean CHARVOLIN

1ère Thèse : Mouvements moléculaires dans les phases liquide-cristallines d'un système eau-savon.

Soutenues le 22 Mars 1972 devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL — Président

de GENNES
PIGNY
LUZZATI
BLOOM
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de cette thèse :

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL m'a toujours conseillé avec bienveillance, je lui suis reconnaissant de s'être intéressé à mon travail et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur le Professeur P.G. de GENNES a dirigé cette étude, ses suggestions ont stimulé mon imagination souvent défaillante, ses critiques ont contenu mes écarts.

Monsieur P. PIGNY m'a accueilli dans son laboratoire, nous avons entrepris ensemble cette longue exploration. Son expérience de la résonance magnétique, ses raisonnements intuitifs et rigoureux m'ont évité bien des mésaventures.

Mademoiselle A. TARDIEU et Monsieur V. LUZZATI nous ont patiemment guidés dans les paysages variés des diagrammes de phases, les détours ont été nombreux, tous valaient la peine.

Le Professeur M. BLOOM et G. ÅGREN se sont joints à nous au cours du voyage, nous avons souvent discutés ensemble le choix des itinéraires.

Messieurs J. LEGRE et D. LAMBERT, seuls maîtres d'une électronique parfois déchainée, ont réalisé le matériel dont nous avions besoin, ils nous ont aussi sauvés des pannes les plus obscures.

Enfin, en dessinant, tapant, photographiant, Mesdames A. TOUCHANT, O. LANOUZIERE, H. THAISSEN, M. MORTIER, Monsieur A. SAINT MARTIN, ont donné forme à ce travail.

Cette thèse a été faite au Département de Physico-Chimie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, je remercie Messieurs PLURIEN et MASSIGNON qui ont mis toutes facilités matérielles à ma disposition.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550025_0006

S O M M A I R E

INTRODUCTION 2

I. DIAGRAMME DE PHASES 3

1. Conformation à courte échelle
2. Eléments de structure
   1. Phases stables en dessous de T_c
   2. Phases stables entre T_c et T_i
   3. Phases stables au delà de T_i

II. ETAT DESORDONNE DU MILIEU PARAFFINIQUE 6

RESONANCE ET RELAXATION MAGNETIQUES NUCLEAIRES 8

I. SPINS EN INTERACTION DIPOLAIRE 9

1. Forme et largeur de raie
   1. Spins isolés en réseau rigide
   2. Spins en mouvements relatifs
2. Relaxation spin-réseau en champ fort
   1. Mouvement rapide
   2. Mouvement lent
3. Relaxation spin-réseau en champ faible

II. SPINS EN PRESENCE D'INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES 16

1. Forme de raie
   1. Spins en réseau rigide
   2. Spins en mouvement
2. Relaxation quadrupolaire en champ fort

III. METHODES R.M.N. EN IRRADIATION PULSEE 19

1. Précession libre
2. Enveloppe d'échos et mesures de diffusion
3. Mesure de la relaxation longitudinale
4. Mesure de la relaxation dans le trièdre tournant
5. Echo dipolaire
6. Signal dipolaire et mesure de T_D

TECHNIQUES EXPERIMENTALES 24

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS 25

II. APPAREILLAGE R.M.N. 25

1. Irradiation continue
2. Irradiation pulsée
3. Chauffage

COMPORTEMENT DES CHAINES PARAFFINIQUES 27

I. MOBILITE EN PHASE LAMELLAIRE 29

1. Spectres R.M.N.
    1. Formes de raies
    2. Précession libre
    3. Echo dipolaire
    4. Discussion
2. Modèle pour un comportement dynamique des chaînes
    1. Equation fondamentale du mouvement d'une chaîne
    2. Calcul de la précession libre
    3. Comparaison avec l'expérience
3. Mesures de relaxation
    1. Mesures de T_1
    2. Mesures de $T_{1\rho}$
    3. Mesures de T_D
    4. Discussion

II. MOBILITE DANS LES AUTRES PHASES 44

1. Phase cubique
    1. Diffusion
    2. Relaxation
    3. Effets de tailles de grains ou de défauts
2. Phase hexagonale
    1. Précession libre
    2. Relaxation

III. CONCLUSION .....

COMPORTEMENT DE L'EAU 51

I. RELATIONS EAU-TETES POLAIRES 52

1. Spectres obtenus dans les mésophases
   1. Spectres H_2O
   2. Spectres D_2O en phase lamellaire et hexagonale
   3. Spectres D_2O en phase cubique
   4. Diffusion
2. Effets de surface locaux
3. Existence de deux types d'eau

II. COMPORTEMENT DYNAMIQUE 58

1. Relaxation nucléaire de D_2O
2. Relaxation nucléaire de H_2O
3. Suggestions pour un comportement dynamique de l'eau adsorbée
   1. D_2O en phase lamellaire
   2. D_2O en phase cubique
   3. D_2O en phase hexagonale
   4. H_2O
   5. Remarque

III. CONCLUSION 62

CONCLUSION 64

ANNEXE 67

I. ENVELOPPE D'ECHOS EN PRESENCE D'EFFETS QUADRUPOLAIRES 68

1. Calcul de l'enveloppe d'échos
2. Etude expérimentale

II. COUPLAGES QUADRUPOLAIRES DU DEUTERON 71

1. Molécule D_2O libre
2. Molécule D_2O liée par liaison H
3. Molécule D_2O solvatant un ion
4. Répartition de charges entre les surfaces de têtes polaires

NOTES ET REFERENCES 74

Nous avons étudié le comportement moléculaire local des associations colloïdales des systèmes eau-savons. Les études de diffraction de rayons X ont précisé les structures des nombreuses phases de ces systèmes. Le polymorphisme est très riche, particulièrement dans le domaine dit liquide-cristallin, caractérisé par la coexistence d'un ordre à grande distance et d'un désordre à courte distance. Dans ces phases, les édifices colloïdaux définissent des structures ordonnées suivant 1, 2, 3 dimensions, les molécules étant désordonnées à l'intérieur de ces structures. Cette situation est essentiellement différente de celle qui est rencontrée dans les cristaux liquides classiques (phases thermotropes nématique, cholestérique, smectique) où un ordre moléculaire, intermédiaire entre celui du réseau cristallin et le désordre du liquide isotrope, existe à toute distance : l'ordre translationnel des centres de gravité des molécules peut être partiellement ou totalement détruit alors que subsiste un ordre orientationnel. Les phases liquide-cristallines des systèmes eau-savons sont des agencements ordonnés d'éléments désordonnés : l'ordre des éléments de structure pouvant être tridimensionnel comme dans un réseau cristallin. Les techniques radiocristallographiques n'apportent que peu de renseignements sur la structure locale de ces phases, elles détectent seulement l'absence d'ordre. Dans le but de préciser la nature du désordre et ses caractéristiques dynamiques, nous avons utilisé les techniques de la résonance magnétique nucléaire sensibles aux interactions à courte distance et à leurs modulations par les mouvements moléculaires.

o o
o

I N T R O D U C T I O N

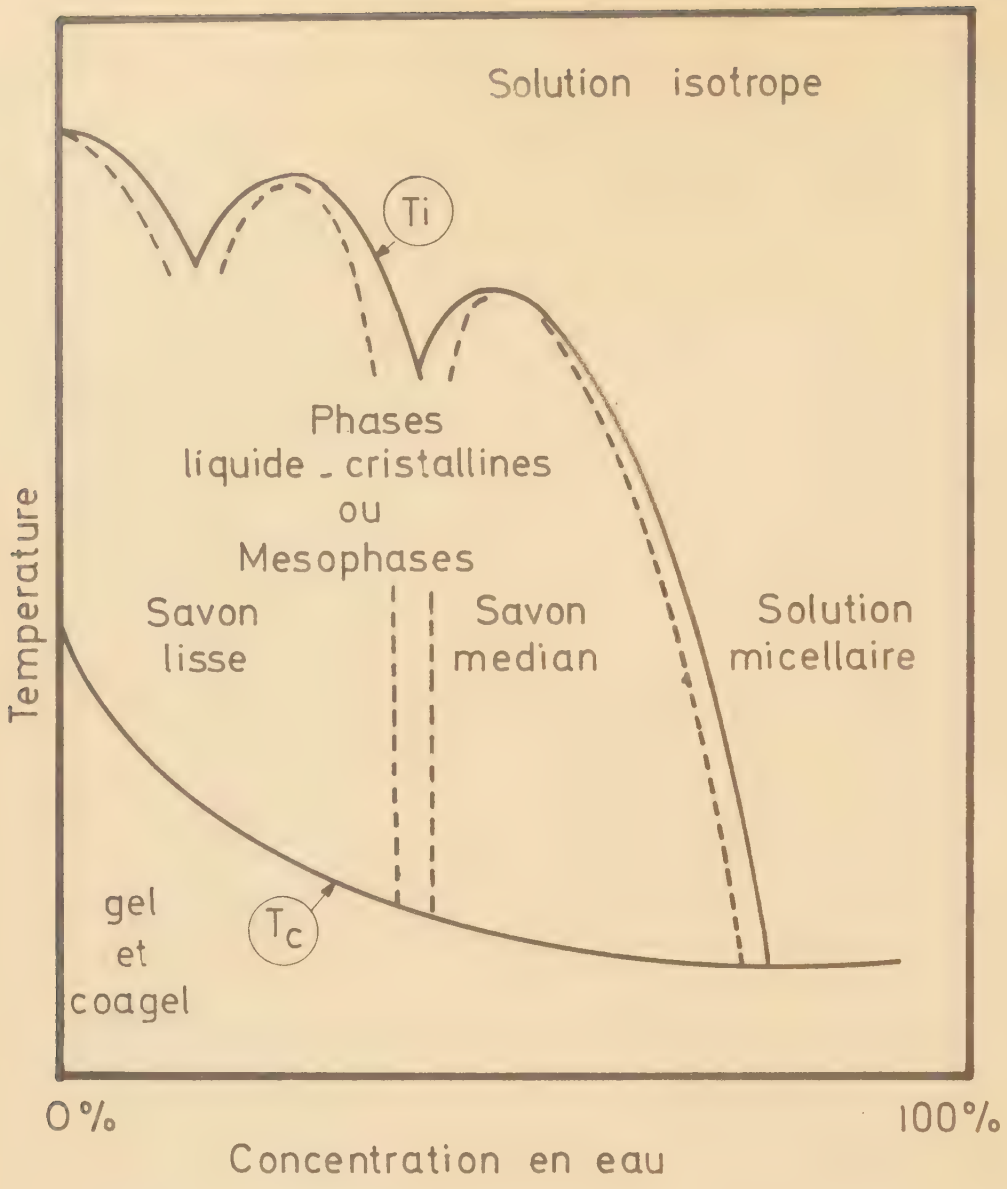


Figure 1 : Diagramme de phase schématique d'un système eau-savon de potassium.

Les molécules qui se regroupent en associations colloïdales ont un caractère amphipatique : elles sont constituées de deux parties, suffisamment indépendantes, douées d'affinités différentes. Dans un savon saturé, amphiphile de constitution chimique particulièrement simple, la molécule est formée d'un groupe carboxylique CO_2Na ou CO_2K fixé à l'extrémité d'une longue chaîne hydrocarbonée $-(CH_2)_n-CH_3$ où n est de l'ordre de 10. Le groupe polaire confère à la molécule une affinité pour les solvants polaires, au contraire la chaîne paraffinique s'oppose à la dispersion moléculaire dans ces solvants et n'est soluble que dans ceux des hydrocarbures. En présence d'eau, pour concilier ces deux tendances, les molécules de savon s'associent donc en agrégats colloïdaux, leurs têtes polaires définissant une interface entre deux milieux, l'un aqueux, l'autre paraffinique. Les études de diffraction des rayons X par de nombreux systèmes eau-amphiphiles ont permis un progrès décisif dans la compréhension de ces associations[1,2,3,4]. Un grand nombre de phases ont été mises en évidence, leurs structures ont été établies, les domaines d'existence dépendent en particulier de la nature de l'amphiphile, de la teneur en eau et de la température. Nous allons examiner différents aspects liés à la structure de ces phases, en nous limitant au cas relativement simple des systèmes eau-savons[5].

I. DIAGRAMME DE PHASES

La description des propriétés des systèmes eau-savons par référence à un diagramme de phases a été introduite par Mc Bain [6]. Le diagramme typique pour un savon de potassium (extrait de [6]) est représenté sur la figure 1. A basse température, $T < T_c$, le savon est cristallin en absence d'eau, un gel translucide et un coagel opaque sont rencontrés en présence d'eau ; ces phases sont visqueuses. Entre les courbes T_c et T_i le système est dans l'état liquide-cristallin ; plusieurs phases (dites mésophases) sont présentes : les savons lisses et médians sont visqueux et optiquement anisotropes, la zone intermédiaire est

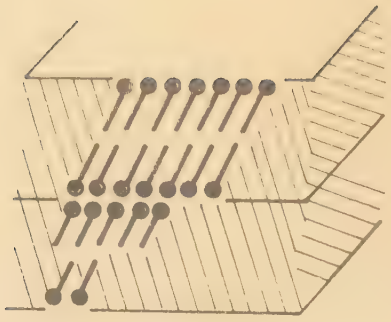
complexe, parfois très visqueuse et optiquement isotrope. Au del de la courbe T_i on rencontre une solution micellaire de faible viscosité optiquement claire et isotrope. De nombreuses techniqu ont été utilisées pour déterminer les domaines de phases (micros copie en lumière polarisée, dilatométrie, analyse thermique différentielle...), la description en termes de structure nécessite l'utilisation des rayons X.

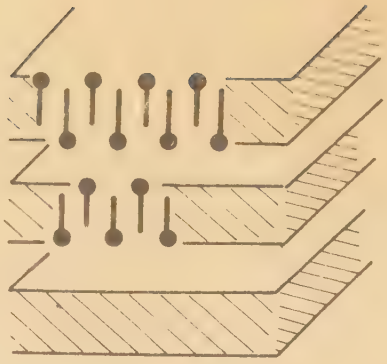
1) Conformation à courte échelle

Une frontière très importante sur ce diagramme est la cou be T_c, elle correspond à un changement d'état des chaînes paraffiniques, elle apparaît comme une véritable courbe de fusion. Po $T < T_c$ les raies de rayons X aux grands angles sont caractéristi ques de molécules, soit totalement ordonnées (en un réseau à troi dimensions comme pour les savons cristallins), soit partiellement ordonnées (chaînes étirées organisées en un réseau à deux dimensions avec possibilité de désordre rotationnel). Pour $T > T_c$ les réflexions étroites précédentes se transforment en une bande diffuse (à 4,5 Å) caractéristique des paraffines liquides, les chaînes deviennent désordonnées. (Les expériences de cristallographi ne peuvent cependant dire s'il s'agit d'un désordre statique ou dynamique). Ce fait a d'importantes conséquences : en dessous de T_c les chaînes rigides tendent à s'aligner parallèlement les une aux autres formant des feuillets plans, au-dessus de T_c aucune restriction n'est imposée à la forme des agrégats car les chaîne peuvent s'adapter à des situations très variées ; de même, la liposolubilité ne peut se manifester qu'au dessus de T_c.

2) Eléments de structure et organisation à longue distanc

Les éléments de structure, c'est-à-dire les volumes occup respectivement par les parties paraffiniques et polaires, adopte des formes différentes qui peuvent être groupées en trois classes : lamelles (de surface finie ou infinie), tiges (de longueur finie ou infinie), sphères. Ces éléments sont organisés suivant

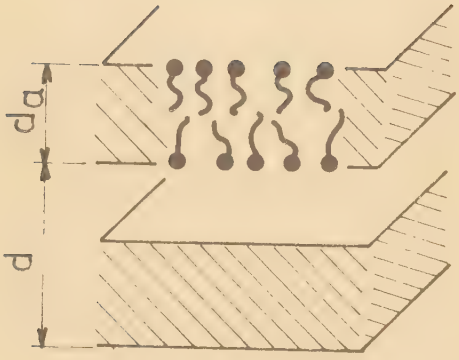


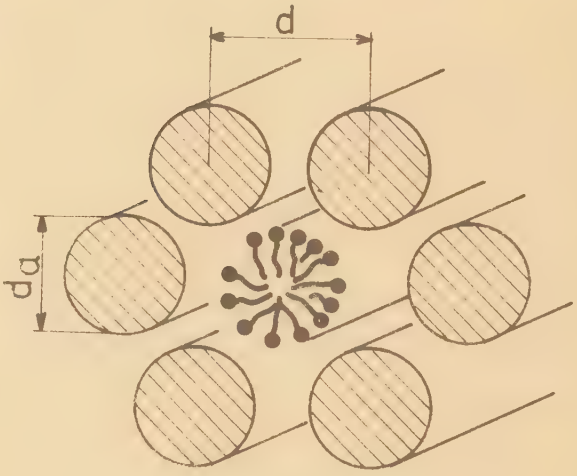


- Savon cristallin

-Gel

a) $T < Tc$





- Lamellaire

- Hexagonale

b) $T_c < T < T_i$

- micelle

c) $T_i < T$

Figure 2 : Schémas de structures simples. La structure de la phase cubique est représentée sur la figure 2'.

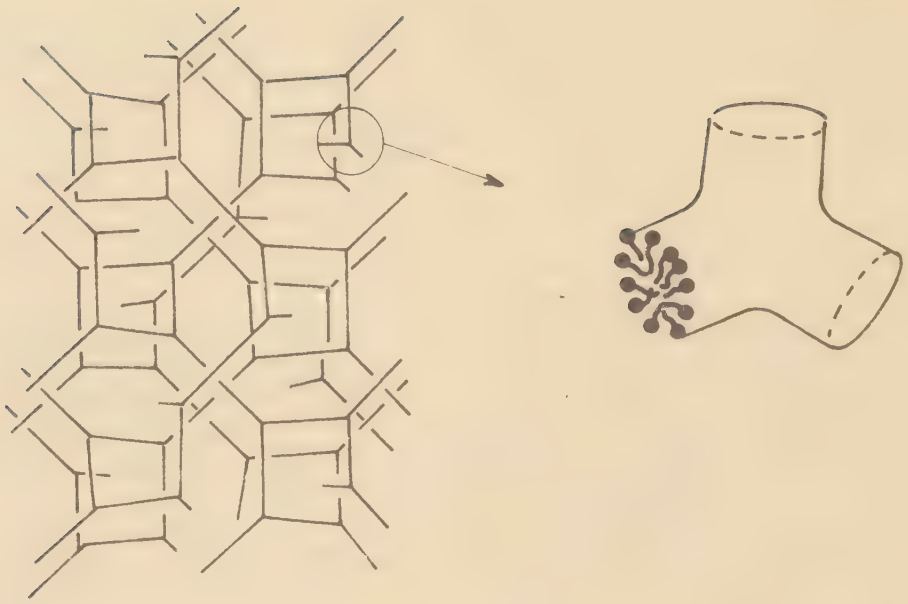


Figure 2' : Schéma de la structure cubique d'après (7)
a) Vue perspective montrant la disposition des axes des éléments de cylindres représentés en b).

des réseaux périodiques à 0, 1, 2, 3 dimensions. Le polymorphisme de ces systèmes est très riche :

2.1. Phases stables en dessous de T_c [4] (figure 2)

Le système eau-savon se présente soit sous la forme d'une gelée translucide, le gel (pour les savons de potassium), soit sous la forme d'une masse opaque, le coagel. Le gel se transforme, à basse température, en coagel souvent après passage par un état métastable. La structure du gel est lamellaire, les molécules sont organisées en couches parallèles équidistantes, l'ordre des chaînes dans les couches est hexagonal. Le coagel est une démixtion de savon cristallin, quasi-anhydre, dans la solution aqueuse diluée.

2.2. Phases stables entre T_c et T_i [1,2] (figures 2 et 2')

Les chaînes deviennent désordonnées, l'ordre disparaît à l'intérieur des éléments de structure. A faible concentration en eau, dans le domaine du savon lisse, la structure est lamellaire. A forte concentration en eau, dans le domaine du savon médian, la structure consiste en un assemblage hexagonal de cylindres parallèles de longueurs indéfinies. Entre les deux mésophases, lamellaire et hexagonale se trouvent des phases intermédiaires variées [1]. Nous ne décrirons que la phase visqueuse isotrope, dite cubique, dont la structure n'a été élucidée que récemment [7] : les molécules sont associées en cylindres de longueurs finies, tous équivalents, liés trois par trois, qui déterminent deux réseaux tri-dimensionnels imbriqués, la symétrie globale est cubique.

2.3. Phases stables au delà de T_i [3] (figure 2)

L'organisation à grande distance disparaît, les grandes structures se désagrègent, les molécules restant associées en micelles sphériques parfois allongées. Pour de très fortes concentrations en eau, au delà de la concentration micellaire critique (c.m.c.) les agrégats se détruisent et les molécules se

dispersent dans le solvant.

De façon générale, dans tous les cas où la structure se prête à une distinction topologique entre régions "extérieure" et "intérieure", deux types de distributions peuvent exister, le chaînes occupant soit l'intérieur soit l'extérieur. Dans certain systèmes il est ainsi possible d'observer des structures cubique hexagonale, micellaire, inverses de celles précédemment décrites Certaines de ces structures peuvent être observées en microscopi électronique[8]. Les paramètres structuraux, d, d_a, S (surface moyenne par tête polaire à l'interface), ont été déterminés pour de nombreux composés[5] ; nous ne présentons sur la figure 3 que ceux relatifs à notre échantillon, le système eau-laurate de potassium (CH_3-$(CH_2)_{10}$-CO_2K dit $C_{12}K$) en phases liquide-cristallin à 90°C. Le diagramme de phases de ce système n'a pas été totalement déterminé, nous pourrons cependant identifier certaines transitions (passage gel-mésophases) en utilisant les données relatives à des systèmes voisins.[4]

II. ETAT DESORDONNE DU MILIEU PARAFFINIQUE

Il est surprenant de noter que les structures non lamellaires sont restées longtemps ignorées. L'idée, couramment admis d'une conformation rigide des chaînes paraffiniques (entièrement trans) ne pouvait s'accorder qu'avec une disposition en feuillet Le polymorphisme étonnant des mésophases est une conséquence de l'état désordonné des chaînes. Seules des chaînes "liquides" peuvent remplir des volumes de formes et tailles variées. Une autre conséquence est le comportement inhabituel d'une lamelle en fonction de la température : quand la température augmente, l'épaisseur, d_a, de la lamelle diminue[1]. La lamelle est donc comparable à un polymère linéaire sous tension. L'élévation de température accroît le désordre des chaînes donc augmente leur encombrement latéral, la tension superficielle à l'interface tend à s'opposer à tout accroissement de la surface par tête polaire S.

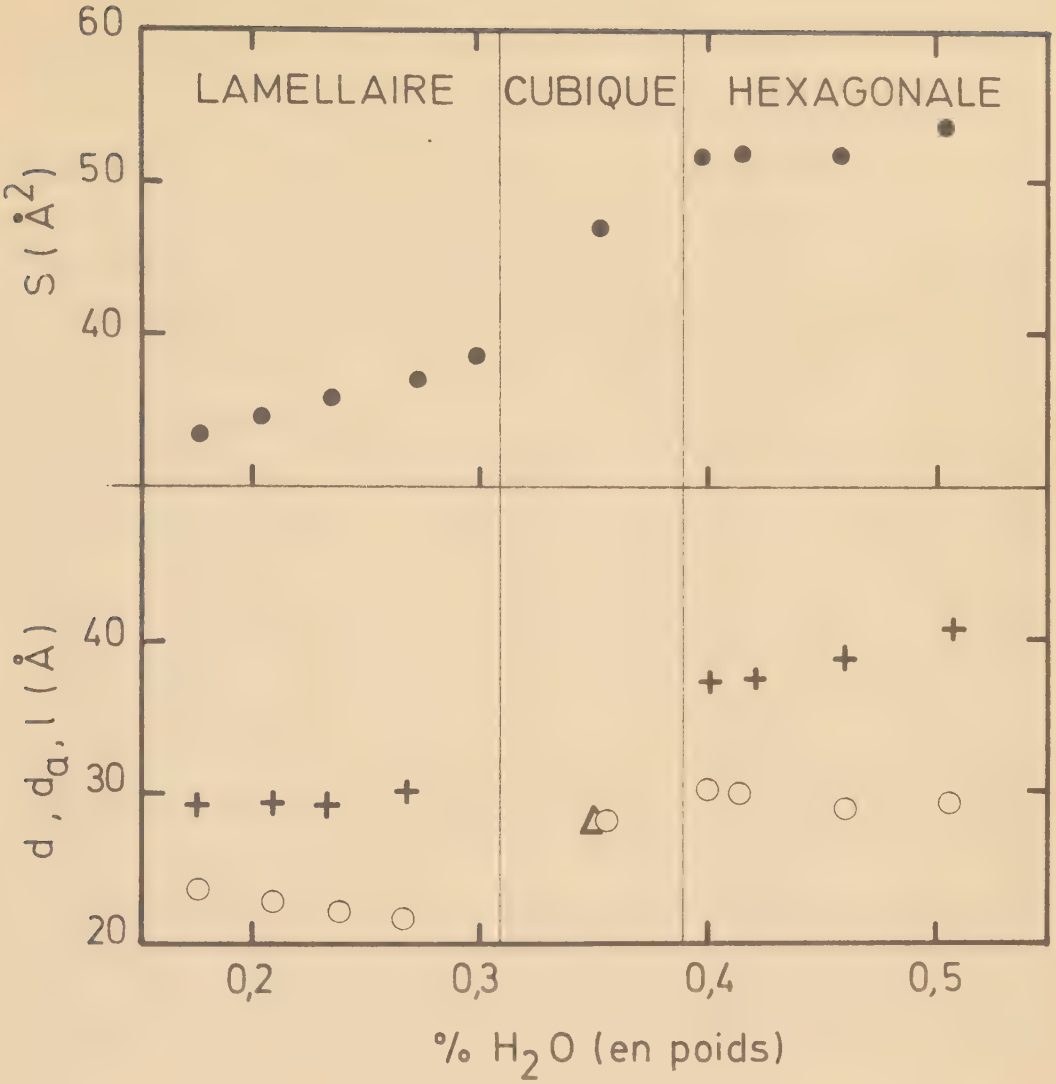


Figure 3 : Paramètres structuraux des mésophases du système $C_{12}K$-H_2O à 90°C (d'après[2] et [7]).

- . S , surface par tête polaire
- o d_a , épaisseur de la lamelle d'amphiphile ou diamètre du cylindre (Fig. 2).
- \+ d , périodicité des systèmes lamellaire ou hexagonal (Fig. 2).
- Δ ℓ , longueur de l'élément de cylindre dans la phase cubique.

Deux conditions doivent donc être remplies[5] : les chaînes doivent être désordonnées (isoméries trans-gauche), l'interface doit être compressible donc la disposition des têtes polaires doit être désordonnée.

Ces mésophases sont donc caractérisées par la coexistence d'un ordre à grande distance et d'un désordre à courte distance ; la connaissance précise de ce désordre apparaît nécessaire à la compréhension de propriétés essentielles de ces systèmes. Les études cristallographiques n'apportent que peu de renseignements sur la structure locale de ces phases. Elles permettent de détecter l'aspect désordonné d'un système mais ne permettent pas de décider si ce désordre est statique ou dynamique. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des sondes locales sensibles à leur environnement ainsi qu'à la dynamique du système. Différentes techniques sont en cours de développement, parmi elles citons : l'utilisation de sondes fluorescentes[9], de radicaux paramagnétiques[10], la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.). Les deux premières, très sensibles à leur environnement (aqueux ou paraffinique) permettent d'étudier des mouvements de fréquences élevées (10^9), elles ont l'inconvénient de perturber le système. La R.M.N. est plus "lente" mais elle permet la détection et l'étude de mouvements dans une large gamme de fréquences (de quelques hertz à quelques 10 megahertz), elle ne perturbe pas le système étudié puisque les sondes sont les spins nucléaires des atomes des molécules (en particulier ceux des protons).

Nous avions entrepris une étude par R.M.N. des phases liquide-cristallines du système simple eau-$C_{12}K$. Nous rappellerons d'abord les notions de R.M.N. utilisées dans cette étude, puis nous décrirons brièvement nos méthodes expérimentales. Nous développerons ensuite deux parties respectivement consacrées aux comportements des chaînes et de l'eau dans les trois mésophases, lamellaire, cubique, hexagonale. Deux points particuliers, utiles pour nos interprétations, seront présentés en annexe.

RESONANCE ET RELAXATION MAGNETIQUES NUCLEAIRES

I. SPINS EN INTERACTION DIPOLAIRE

1) Forme et largeur de raies

1.1. Spins isolés en réseau rigide

L'hamiltonien d'un système de spins nucléaires identiques I^i, isolés (en particulier en absence de couplages noyaux électrons), placés dans un champ magnétique $\vec{H}_o$, s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D \qquad (1)$$

$\mathcal{H}_Z$ est le couplage Zeeman entre moments magnétiques nucléaires $\gamma\hbar I$ et champ magnétique extérieur $\vec{H}_o$

$$\mathcal{H}_Z = - \gamma\hbar H_o I_z \quad \text{où} \quad I_z = \sum_i I_z^i \qquad (2)$$

Le champ $\vec{H}_o$ classe donc les états suivant leur valeur de $I_z = m$. Le système de spins absorbe l'énergie d'un champ radiofréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ par un hamiltonien :

$$\mathcal{H}_1 = - \gamma\hbar \vec{H}_1 . \vec{I} \cos \omega_o t$$

L'absorption obéit à la règle de sélection $\Delta m = \pm 1$, la condition de résonance est $\omega_o = - \gamma H_o$ (dans un champ de 10 kgauss les protons résonnent à 42,576 Mhz et les deutérons à 6,535 Mhz).

$\mathcal{H}_D$ est l'hamiltonien de couplage dipolaire entre moments nucléaires, il s'écrit :

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i<j} h_{ij} = \gamma^2\hbar^2 \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}^5}\left[3(\vec{I}^i\vec{r}_{ij})(\vec{I}^j\vec{r}_{ij}) - r_{ij}^2 \vec{I}^i\vec{I}^j\right] \qquad (3)$$

ou encore :

$$h_{ij} = (a+b+c+d+e+f)\frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{ij}^3} \quad \text{avec}$$

$$\begin{cases} a = I_z^i I_z^j (1-3\cos^2\theta_{ij}) \\ b = -\frac{1}{4}(I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j)(1-3\cos^2\theta_{ij}) \\ c = d^* = -\frac{3}{2}(I_+^i I_z^j + I_+^j I_z^i)\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij} e^{-i\phi_{ij}} \\ e = f^* = -\frac{3}{4}(I_+^i I_+^j)\sin^2\theta_{ij} e^{-i2\phi_{ij}} \end{cases} \qquad (4)$$

θ_{ij}, ϕ_{ij} sont les angles polaires du vecteur internucléaire $\vec{r}_{ij}$ et $I_\pm = I_x \pm iI_y$. On peut séparer $\mathcal{H}_D$ en un hamiltonien séculaire $\mathcal{H}'_D$ tel que $[\mathcal{H}_Z, \mathcal{H}'_D] = 0$ (termes a et b) et un hamiltonien non séculaire $\mathcal{H}''_D$ ne commutant pas avec $\mathcal{H}_Z$ (termes c,d,e,f). Le champ dipolaire du proton est de quelques gauss pour des distances interatomiques, le champ H_o usuel est de l'ordre de 10^4 gauss on a donc $\mathcal{H}_D << \mathcal{H}_Z$. Ceci justifie, pour le calcul de forme de raie, un traitement de perturbation ne prenant en compte que la partie séculaire $\mathcal{H}'_D$.

En régime de réponse linéaire la forme $g(\omega)$ de la raie d'absorption est décrite par la partie imaginaire de la susceptibilité radiofréquence. Le champ excitateur étant normal à $\vec{H}_o$ on peut écrire que :

$$g(\omega) = \chi''(\omega) \propto \int_o^\infty (\cos \omega t)\, tr(I_x(t) I_x)\, dt \qquad (5)$$

où $tr(I_x(t) I_x)$ est la fonction d'autocorrélation (ou de relaxation) de l'aimantation transversale, avec

$$I_x(t) \simeq e^{i(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}'_D)t} \; I_x \; e^{-i(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}'_D)t}$$

On calcule alors, en réseau rigide, que la raie est approximativement gaussienne et que sa largeur peut être caractérisée par le second moment

$$m_2 = \frac{tr\{[\mathcal{H}'_D, I_x]^2\}}{Tr\, I_x^2} = \frac{3}{4}\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left\langle \sum_j \left(\frac{1-3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right)^2 \right\rangle \qquad (6)$$

moyenne sur i

Dans cet élargissement les termes a et b de $\mathcal{H}'_D$ interviennent de la façon suivante :

- a correspond au champ local créé en i par le spin j, il déplace la fréquence de résonance de i
- b limite le temps de vie d'un état de spin par renversements simultanés de deux spins.

L'inverse de la largeur de raie (exprimée en fréquence) définit donc le temps de vie caractéristique de l'aimantation transversale, c'est aussi le temps de relaxation spin-spin en réseau rigide, nous le noterons T_{2R}

$$T_{2R} \simeq m_2^{-1/2}$$

1.2. Spins en mouvements relatifs

En se référant aux formules (4) on peut écrire :

$$\mathcal{H}_D^{(t)} = \sum_q F^q_{(t)} A^q \qquad (7)$$

où $F^q_{(t)}$ sont les fonctions des variables d'espace, maintenant fonctions aléatoires du temps, et A^q les opérateurs de spins. Usuellement on suppose la fonction de corrélation de $F^q_{(t)}$ exponentielle

$$\langle F^q_{(\tau)} F^{q*}_{(o)} \rangle = |F^q_{(o)}|^2 \, e^{-\tau/\tau_c} \qquad (8)$$

où τ_c temps caractéristique du mouvement est en général thermiquement activé $\tau_c^{-1} \propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$. La densité spectrale associée à la fonction aléatoire $F^q_{(t)}$ est :

$$J(\omega) = |F^q_o|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \qquad (9)$$

Les champs dipolaires locaux sont donc fluctuants ; si la fréquence des fluctuations τ_c^{-1} est plus grande que celle de précession dans le champ local instantané chaque noyau ne voit qu'un

champ local moyen. On peut séparer $\mathcal{H}_D^{(t)}$ en deux parties : l'une $\mathcal{H}_D$ est sa valeur moyenne prise au cours du temps, l'autre $\mathcal{H}_D^{(t)} - \mathcal{H}_D$ a une valeur fluctuante à moyenne nulle, seul $\mathcal{H}_D$ intervient dans le calcul du second moment selon (6), il y a donc réduction de m_2 à une valeur $m_2' = m_2 - \Delta m_2$. Ce phénomène de rétrécissement par le mouvement s'observe, comme il vient d'être dit, si :

$$\tau_c^2 . \Delta m_2 < 1 \qquad (10)$$

Cette réduction Δm_2 du second moment dépend évidemment de la nature du mouvement (libration, rotation libre ou empêchée, diffusion) et de ses caractéristiques géométriques (axes, amplitude). En particulier on peut aisément calculer la réduction introduite par une réorientation autour d'un axe fixe car le théorème d'addition des harmoniques sphériques permet d'écrire que :

$$\langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\gamma - 1)(3\cos^2\alpha_{ij} - 1) \qquad (11)$$

où γ est l'angle de $\vec{H}_o$ et de l'axe de rotation, α_{ij} est l'angle de cet axe et de $\vec{r}_{ij}$.

La densité spectrale de la partie fluctuante $\mathcal{H}_D^{(t)} - \mathcal{H}_D$ contient des termes non nuls aux fréquences 0, ω_o et $2\omega_o$. Ces termes, par l'intermédiaire des opérateurs de spin A^q, permettent des transitions soit dans les niveaux I_z ($\Delta m = 0$ termes a et b) soit entre niveaux ($\Delta m = \pm 1$ termes c et d, $\Delta m = \pm 2$ termes e et f). Les probabilités de transition dépendent donc des densités spectrales $J^q_{(o)}$, $J^q_{(\omega_o)}$, $J^q_{(2\omega_o)}$ des fonctions $F^q_{(t)}$. Elles interviennent toutes pour limiter le temps de vie d'un état de spin, $J_{(o)}$ donne un élargissement adiabatique dû à la relaxation spin-réseau, $J_{(\omega_o)}$ et $J_{(2\omega_o)}$ donnent un élargissement non adiabatique. Nous ne développerons pas l'expression complète (voir [11]) de la vitesse de relaxation transverse due à la partie fluctuante de $\mathcal{H}_D^{(t)}$, elle peut s'écrire sous la forme approchée, très utile

$$T_2^{-1} \simeq \Delta m_2 \, \tau_c \qquad (12)$$

Dans le cas d'une réduction partielle du second moment, la largeur de raie est usuellement dominée par le second moment résiduel m_2' et $T_{2R}' = m_2'^{-1/2}$, l'effet du terme de relaxation T_2 n'est pas apparent, la raie d'un système de spins disposés aux noeuds d'un réseau cristallin (type CaF_2) reste approximativement gaussienne, le système de spins est encore "solide" au sens de la R.M.N. Dans le cas d'une réduction totale du second moment, l'effet de relaxation seul demeure, la raie devient lorentzienne de largeur T_2^{-1}, le système de spins est "liquide" au sens de la R.M.N.

2) Relaxation spin-réseau en champ fort[12]

Nous considèrons un système de spins fortement couplés ($\langle \mathcal{H}_D(t) \rangle = \mathcal{H}_D \neq 0$) dans un fort champ extérieur $\vec{H}_o$ ($\mathcal{H}_Z >> \mathcal{H}_D$), en absence de champ radiofréquence. Quand le système est en équilibre avec le bain thermique environnant, c'est-à-dire les degrés de liberté atomiques ou moléculaires (le "réseau"), la répartition des spins entre les états propres de $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D'$ obéit à la loi de Boltzmann. Le système est décrit par la température θ_R du réseau et sa matrice densité à l'équilibre s'écrit :

$$\sigma = 1 - \theta_R^{-1}(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_D')$$

A partir d'un état initial quelconque, plusieurs mécanismes assurent le retour à l'état d'équilibre. Sous l'action des termes séculaires de l'interaction spin-spin le système atteint, en un temps T_{2R}', un état de quasi équilibre où les systèmes Zeeman et dipolaire sont caractérisés par des températures de spin distinctes θ_Z et θ_D. La matrice densité de quasi équilibre peut s'écrire

$$\sigma = 1 - \theta_Z^{-1}\mathcal{H}_Z - \theta_D^{-1}\mathcal{H}_D$$

(Au cours de cette mise à l'équilibre interne l'aimantation a un comportement oscillatoire[13]). L'effet des termes non séculaires est de mélanger les énergies Zeeman et dipolaire, c'est-

à-dire d'unifier θ_Z et θ_D ; en général le temps de mélange est long par rapport à la relaxation spins-réseau. Les températures θ_Z et θ_D évoluent alors indépendamment vers la température θ_R du réseau, en des temps T_Z et T_D (T_Z est couramment appelé T_1, temps de relaxation longitudinale).

2.1. Mouvement rapide $\tau_c^2 \Delta m_2' \leq 1$

On a alors $\tau_c < T'_{2R}$, de nombreux chocs sont nécessaires pour relaxer le système, c'est une situation de collisions faibles. On peut calculer T_Z et T_D par une méthode de perturbation. Que le système soit "solide" ou "liquide" (au sens de la R.M.N.) on trouve pour T_Z

$$T_Z^{-1} \simeq \Delta m_2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} \qquad (13)$$

(la relaxation Zeeman est rapide dans la région $\omega_o \tau_c \sim 1$). Le calcul de T_D, qui n'a de sens que pour un système "solide", donne :

$$T_D^{-1} \simeq \Delta m_2 \tau_c \qquad (14)$$

2.2. Mouvement lent $\tau_c^2 \Delta m_2' > 1$

Le terme usuel de mouvement lent est ambigu, il s'agit en fait d'un mouvement peu fréquent : au moment d'un choc il y a changement soudain de l'hamiltonien sans modification de la matrice densité qui retourne, entre deux chocs, à l'équilibre dans ce nouvel état. C'est une situation de collisions fortes, la fréquence des collisions limite la relaxation, on trouve

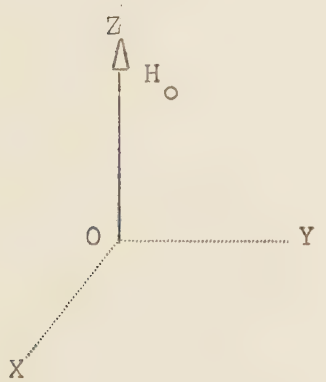
$$T_b^{-1} \simeq \frac{\Delta m_2}{m_2} \tau_c^{-1} \qquad (15)$$

(la relaxation dipolaire est rapide dans la région $\omega_D \tau_c \sim 1$, il n'est cependant pas possible de calculer T_D dans cette région de transition). L'expression asymptotique de T_Z (formule 13) dans la région $\omega_o \tau_c > 1$ reste valable dans le domaine $\Delta m_2 \tau_c^2 > 1$.

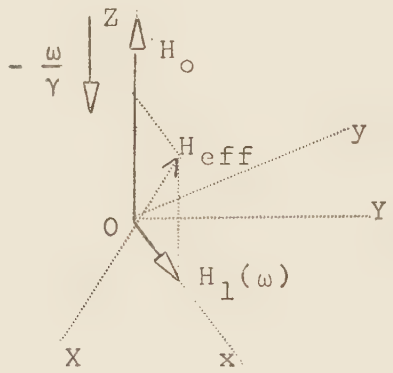
Les variations des temps de relaxation, T_Z ou T_1, T_2, T_D, en fonction du temps de corrélation τ_c du mouvement sont regroupés sur la figure 4. L'étude précise de τ_c passe par la détermination du minimum $\omega_o\tau_c \simeq 0{,}6$ de la courbe de T_Z. En travaillant à haute fréquence ($\simeq$ 100 Mhz) on peut atteindre des τ_c de 10^{-9} s, mais les mesures directes de relaxation dans le champ extérieur ne permettent pas de travailler à des fréquences inférieures au Mhz (rapport signal/bruit trop faible). Pour mesurer T_Z à basse fréquence des méthodes ont été développées qui consistent à polariser l'aimantation dans un fort champ extérieur puis à faire relaxer dans un champ plus faible. Nous allons décrire rapidement une de ces méthodes.

2.3. Relaxation dans le trièdre tournant ($T_{1\rho}$)[14]

Le champ relaxant choisi est le champ radiofréquence $\vec{H}_1$ normal à $\vec{H}_o$, il faut "bloquer" l'aimantation le long de ce champ qui appartient au référentiel (0,xyZ) tournant à ω_o par rapport au référentiel (0,XYZ) du laboratoire



trièdre (0,XYZ) du laboratoire



trièdre tournant (0,xyZ) lié à un champ RF $\vec{H}_1(\omega)$. $\vec{H}_{eff}$ est le champ vu par les spins dans ce trièdre, à la résonance $\omega = \omega_o$ et $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_1$

La relaxation Zeeman se calcule comme précédemment mais en effectuant le passage dans le trièdre tournant ; dans ce trièdre seuls les termes à fréquence $2\omega_1$ sont efficaces et la vitesse de

relaxation Zeeman dans le trièdre tournant s'écrit :

$$T_{1\rho}^{-1} \simeq \Delta m_2 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} \qquad (15)$$

3) Relaxation spin-réseau en champ faible[12]

Nous considérons toujours un système de spins fortement couplés ($\mathcal{H}_D \neq 0$) en absence de champ RF $\vec{H}_1$, mais dans un faible champ extérieur $\mathcal{H}_Z \lesssim \mathcal{H}_D$. Après l'établissement des températures de spin θ_Z et θ_D les systèmes Zeeman et dipolaire sont aisément couplés par les termes non séculaires ; le temps de mélange est court, une température de spin commune s'établit, qui évolue ensuite vers la température Θ_R du réseau à une vitesse

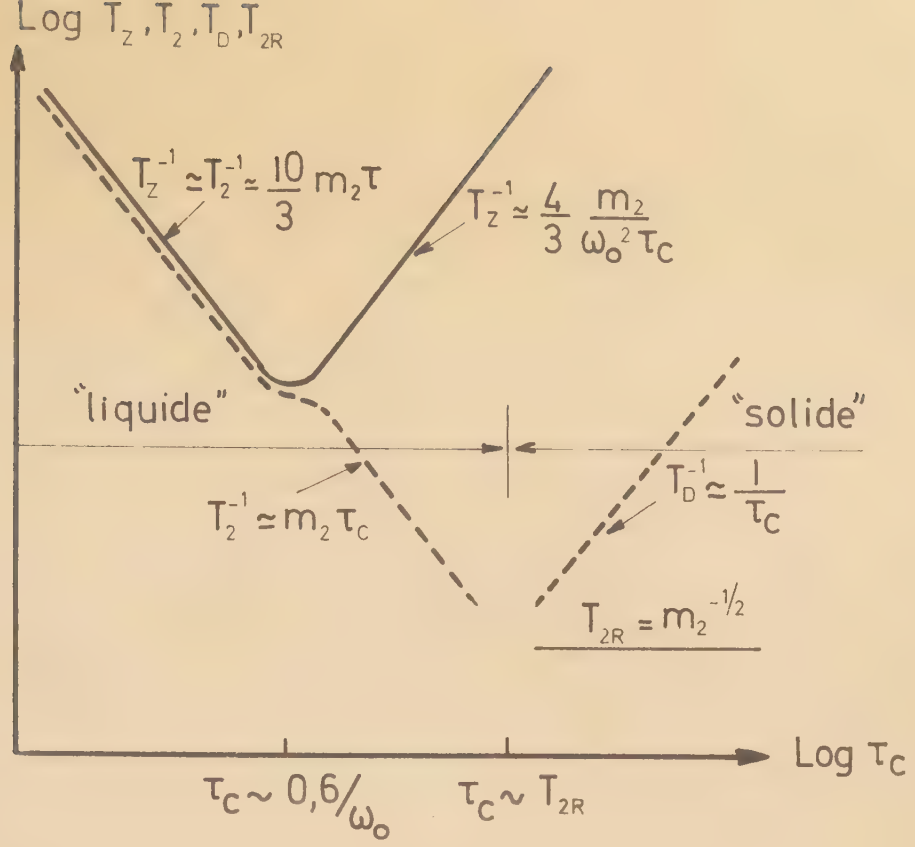
$$T^{-1} = \frac{1}{H_o^2 + H_L^2} \left(\frac{H_o^2}{T_Z} + \frac{H_L^2}{T_D} \right) \qquad (16)$$

H_L est le champ local dipolaire, les vitesses de relaxation propres à chaque système sont pondérées par leur chaleur spécifique (un champ RF intense, à ω_o, peut, même en situation de champ fort créer un tel couplage).

II. SPINS EN PRESENCE D'INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES[11]

Les noyaux de spins $I > \frac{1}{2}$ ont un moment quadrupolaire eQ qui peut interagir avec le gradient de champ électrique créé par une répartition de charges à symétrie non cubique. Un terme quadrupolaire $\mathcal{H}_Q$ vient donc s'ajouter à l'hamiltonien (1). Si on suppose le gradient à symétrie axiale ($V_{zz} = eq$) et si on repère son axe par rapport à H_o par l'angle θ

a)



b)

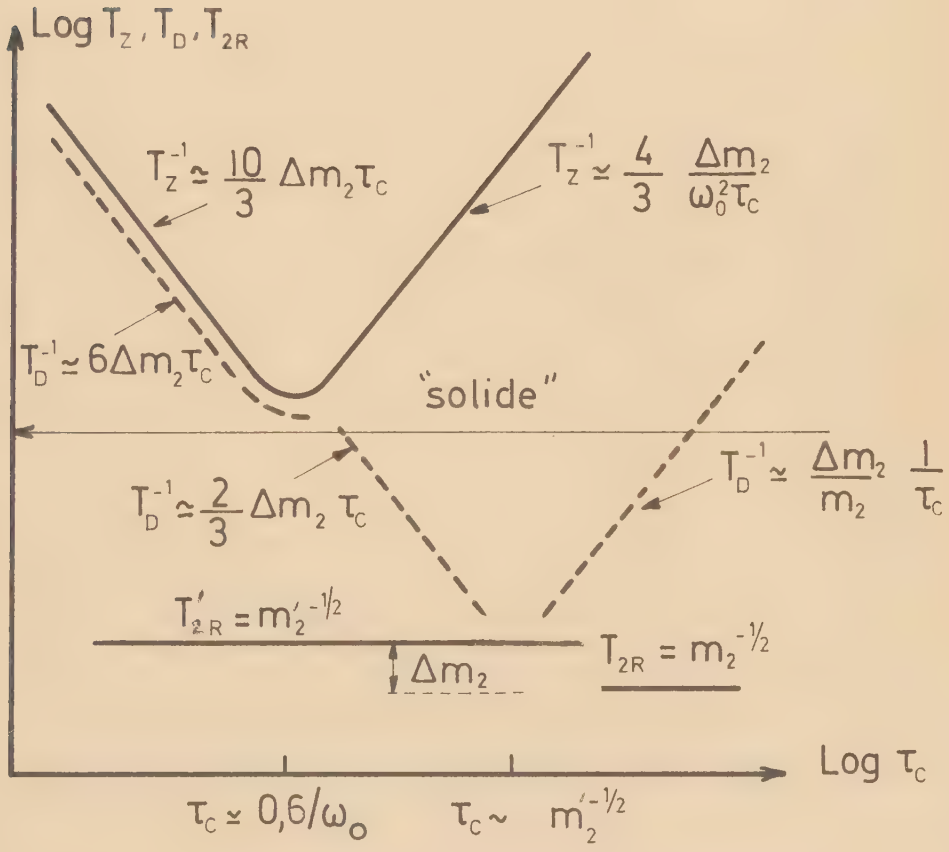


Figure 4 : Temps de relaxation et seconds moments en fonction du temps de corrélation d'un mouvement qui

a) module toute l'interaction dipolaire

b) ne module pas toute l'interaction dipolaire

(d'après J. VIRLET, Thèse Orsay 1971).

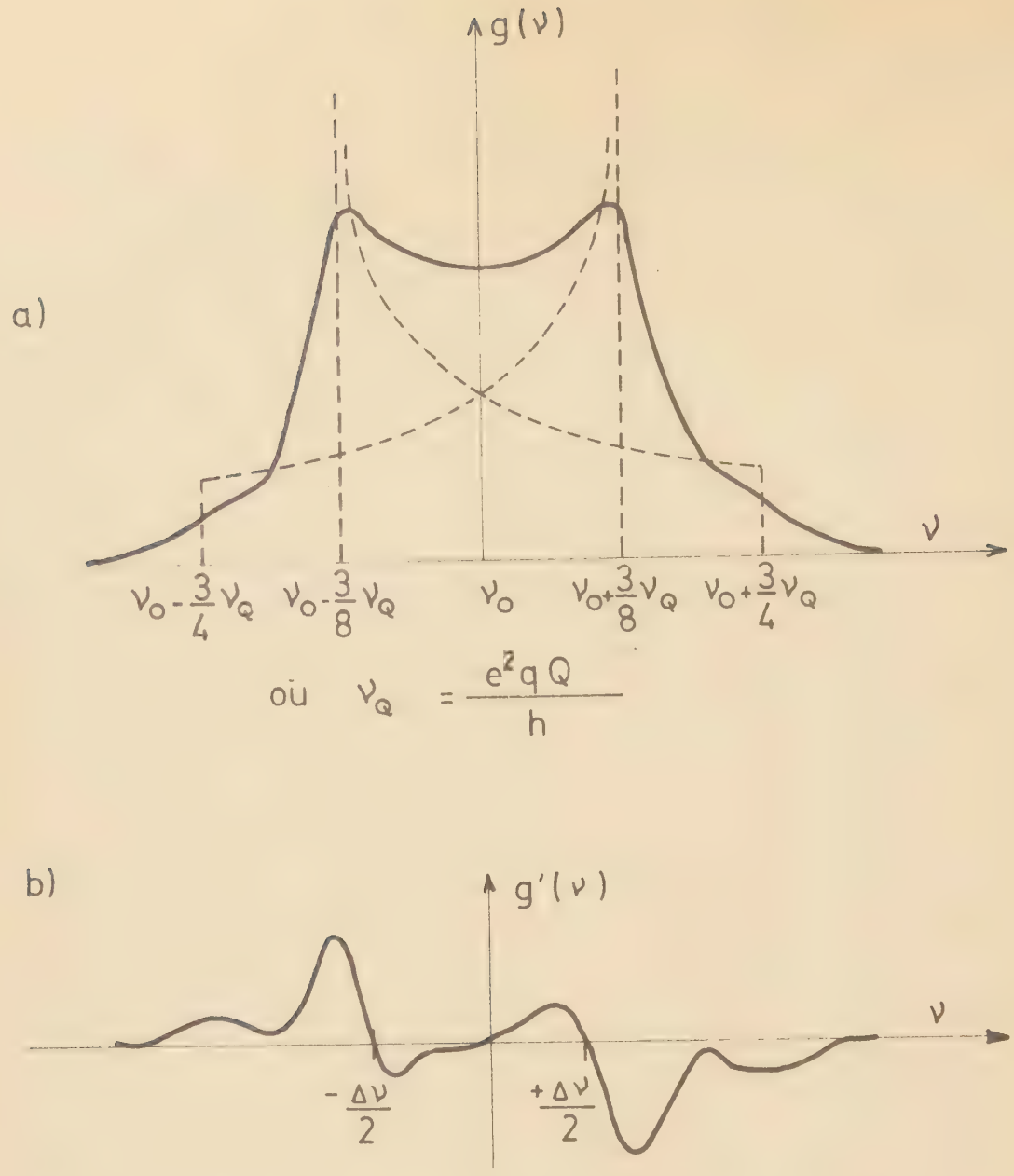


Figure 5 : Spectre de poudre dû à une perturbation quadrupolaire du premier ordre pour un spin I = 1.

a) la courbe en tirets est la fonction de forme théorique du spectre de poudre, l'introduction d'un élargissement donne la courbe en trait plein.
b) dérivée du spectre, obtenue par détection synchrone.

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} \left[\begin{array}{l} \left[3I_z^2 - I\ I+1)\right] \frac{3\cos^2\theta-1}{2} \\ + \frac{3}{2}\left[I_z(I_+ + I_-)+(I_+ + I_-)I_z\right]\sin\theta\cos\theta \\ + \frac{3}{4}\left[I_+^2 + I_-^2\right]\sin^2\theta \end{array} \right] \quad (17)$$

Quand $\mathcal{H}_Q << \mathcal{H}_Z$ seul le terme diagonal intervient au premier ordre. Le niveau $I_z = m$ est alors déplacé en fréquence de :

$$\Delta\nu_\theta^m = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h}\ (m - \frac{1}{2})\ \frac{3\cos^2\theta-1}{2} \quad (18)$$

Dans un monocristal, où θ a une valeur définie, la raie Zeeman unique se scinde en 2I raies dont les positions, par rapport à la raie Zeeman sont données par (18).

Dans le cadre de notre travail sur $C_12K\text{-}D_2O$ nous nous sommes intéressé aux deutérons (I = 1) des molécules d'eau lourde, nous négligeons dans ce cas le terme dipolaire (le spectre dipolaire est un quadruplet, la distance entre les deux raies intérieures est de 1,25 Khz en absence de mouvement, cette interaction ne peut rendre compte des effets observés).

1) Forme de raie

1.1. Spins en réseau rigide

Pour un angle θ donné la raie Zeeman se décompose, d'après (18), en deux raies situées symétriquement de part et d'autre de cette dernière. Leur distance en fréquence est

$$\Delta\nu_c = \frac{3e^2qQ}{4h}\ (3\cos^2\theta-1)$$

Dans le cas où toutes les valeurs de θ sont également probables (échantillon polycristallin) le doublet devient le spectre de poudre représenté, ainsi que sa dérivée, sur la figure 5. La distance séparant les deux pics principaux $\Delta\nu = \frac{3}{4}\frac{e^2qQ}{h}$ caracté-

rise directement la fréquence de couplage quadrupolaire

$$\nu_q = \frac{e^2qQ}{h} \qquad (19)$$

1.2. Spins en mouvement

Afin de comprendre nos résultats dans les mésophases, lamellaire, cubique, hexagonale, nous considérons uniquement le mouvement de diffusion translationnelle rapide ($2\pi\Delta\nu\tau < 1$) d'un deutéron sur une surface ; le gradient de champ a son axe normal à la surface.

- La surface est plane, θ n'est pas modulé par ce mouvement, on enregistre le spectre de poudre avec $\Delta\nu = \frac{3}{4}\frac{e^2qQ}{h}$

- La surface est isotrope, θ est modulé par ce mouvement et $\langle 3\cos^2\theta-1\rangle = 0$. Le spectre de poudre disparaît, on enregistre une raie centrale unique.

- La surface est cylindrique, θ est modulé mais $\langle 3\cos^2\theta-1\rangle \neq 0$, les angles sont définis sur la figure 6 et $3\cos^2\theta-1 = 3\cos^2\beta\sin^2\alpha-1$. Le mouvement a deux composantes : le long d'une génératrice β est constant, il est variable le long d'une directrice. Ce dernier déplacement moyenne les valeurs des interactions propres à chaque génératrice

$$\langle 3\cos^2\theta-1\rangle = \langle 3\cos^2\beta\sin^2\alpha-1\rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)$$

il faut faire une moyenne de poudre sur α et, comparée au cas de la translation sur un plan , l'interaction mesurée est divisée par 2.

2) Relaxation quadrupolaire en champ fort

En présence de mouvement les termes fluctuants de $\mathcal{H}_Q(t)$ sont, comme ceux de $\mathcal{H}_D(t)$, à l'origine de relaxations transverse et longitudinale. Si $\Delta\omega_Q$ est le couplage quadrupolaire modulé on peut écrire les vitesses de relaxation sous la forme approchée

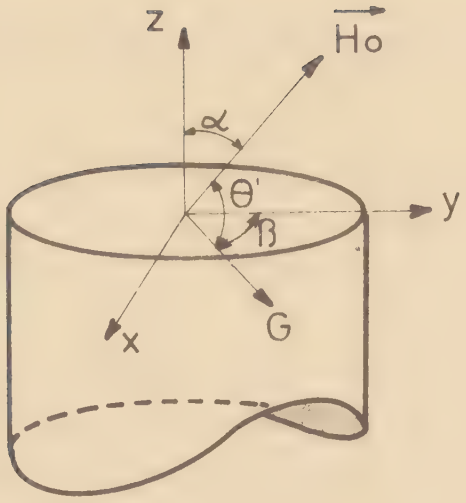


Figure 6 : Diagramme présentant les angles définissant les orientations relatives du champ extérieur Ho, de l'áxe Oz du cylindre de la phase hexagonale, et de l'axe OG du gradient de champ électrique (normal à la surface du cylindre).

$$T_2^{-1} \simeq \frac{1}{10}(\Delta\omega_Q)^2 \tau_c \qquad (20)$$

$$T_1^{-1} \simeq \frac{1}{10}(\Delta\omega_Q)^2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} \qquad (21)$$

III. METHODES R.M.N. EN IRRADIATION PULSEE

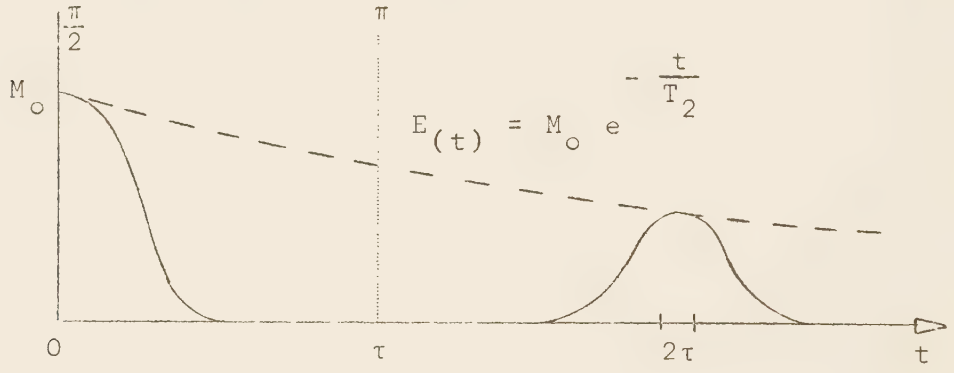
Le système de spins est placé dans $\vec{H}_o$, on lui applique des impulsions de champ $\vec{H}_1$ résonant ; dans le trièdre tournant (O,xyz) les spins précessionnent donc autour de $\vec{H}_1$ à une vitesse $\omega_1 = -\gamma H_1$. Si l'impulsion a une durée τ, ils tournent d'un angle $\beta = \gamma H_1 \tau$ autour de $\vec{H}_1$, cette rotation sera décrite par un opérateur $\mathcal{R}_\beta$. Plusieurs impulsions successives sont définies par leurs angles β ainsi que leurs déphasages relatifs Φ par rapport à la première impulsion ; les angles ϕ définissent les positions des vecteurs $\vec{H}_1$ dans le plan xOy. Une séquence d'impulsion s'écrit $\left[\beta_o - \beta_{1_{\phi_1}} - \beta_{2_{\phi_2}} \ldots\right]$. Une bobine réceptrice située dans le plan XOY recueille le signal induit par l'aimantation transversale créée par une impulsion.

1) Précession libre

C'est le signal recueilli après une impulsion de $\frac{\pi}{2}$. Toute l'aimantation, initialement polarisée suivant H_o est devenue transversale. On observe donc la fonction de relaxation de l'aimantation transversale $\langle I_x(t) I_x \rangle$ c'est-à-dire la transformée de Fourier du spectre d'absorption (formule 5). Un système "solide" donne au premier ordre une précession libre gaussienne $e^{-\frac{m_2 t^2}{2}}$, un système "liquide" donne une précession libre lorentzienne e^{-t/T_2}. Dans ce dernier cas, T_2 étant en général long, la décroissance résulte souvent du déphasage des spins dû à l'inhomogénéité ΔH_o de H_o.

2) Enveloppe d'échos et mesures de diffusion

Cette méthode[15] permet de mesurer T_2 en éliminant les effets d'inhomogénéité. Après une impulsion $\frac{\pi}{2}$ les spins se déphasent sous l'effet des inhomogénéités ΔH_o et des interactions spin-spin (T_2), au temps τ une impulsion π renverse tous les spins dans ΔH_o et H_o. Cette impulsion crée donc une situation symétrique par rapport à ΔH_o mais inchangée par rapport aux interactions spin-spin, il y a refocalisation au temps 2τ ; la décroissance de l'écho se fait en T_2



Cependant la diffusion translationnelle des molécules dans le gradient de $\vec{H}_o$ introduit un terme supplémentaire de décroissance irréversible de l'enveloppe d'échos qui s'écrit alors :

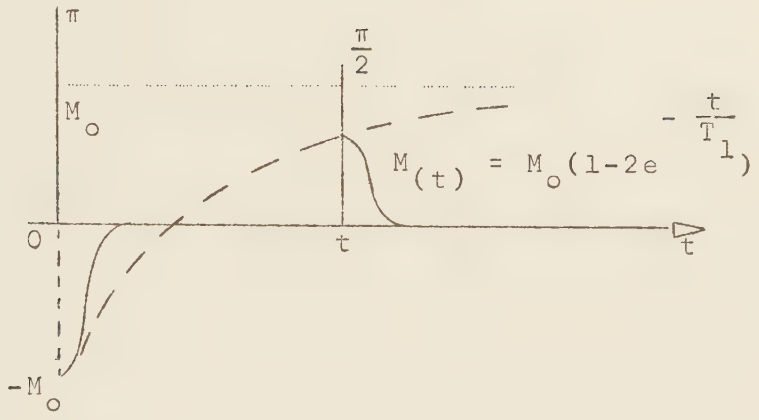
$$E_{(t)} = e^{-\frac{t}{T_2} - \frac{D\gamma^2 G^2 t^3}{12}}$$

(D coefficient de diffusion, G = gradient de $\vec{H}_o$).
Cet effet est utilisé pour mesurer D, mais peut masquer l'observation de T_2. La mesure de T_2 se fait alors en utilisant les séquences d'impulsions rapprochées de Carr-Purcell[15] ou Meiboom-Gill[16].

3) Mesure de la relaxation longitudinale

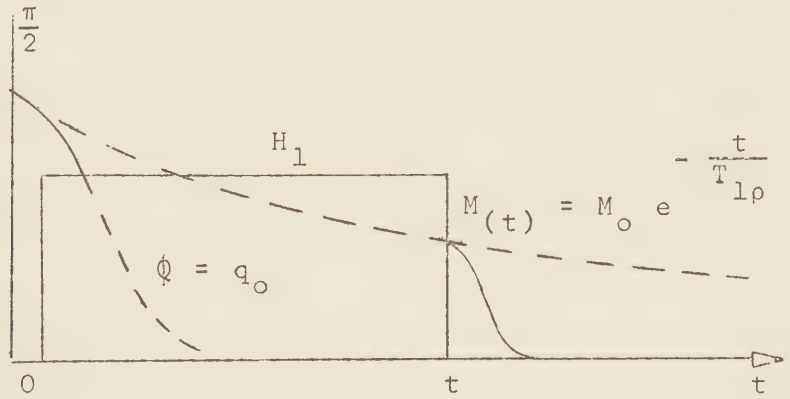
On détruit l'aimantation longitudinale (impulsion $\frac{\pi}{2}$) ou on la renverse (π) puis on observe son rétablissement avec une

seconde impulsion $\frac{\pi}{2}$.



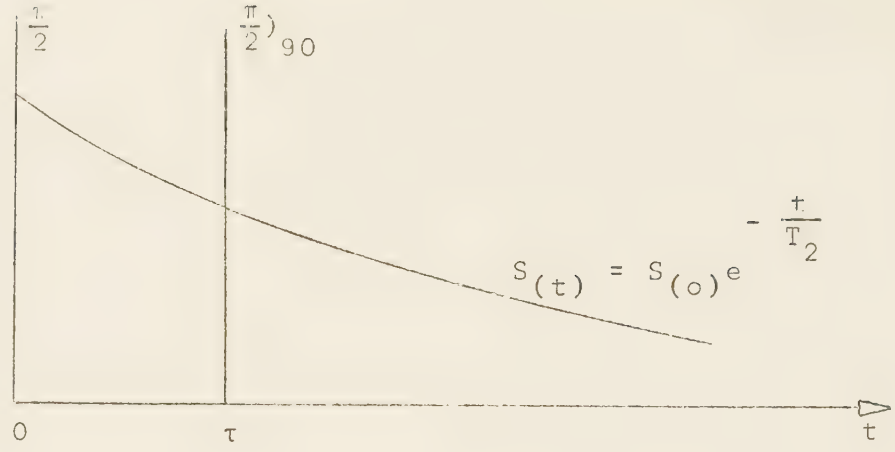
4) Mesure de relaxation dans le trièdre tournant

Une impulsion $\frac{\pi}{2}$ place l'aimantation dans xOy, une seconde impulsion déphasée de 90° aligne H_1 suivant l'aimantation (Hartmann et Hahn[14]).



5) Echo dipolaire

Nous considérons une précession libre non affectée par l'inhomogénéité du champ $\vec{H}_o$. Dans le cas d'un système "liquide" on peut aisément vérifier qu'une seconde impulsion $\frac{\pi}{2})_{90}$ ne modifie pas la précession libre :

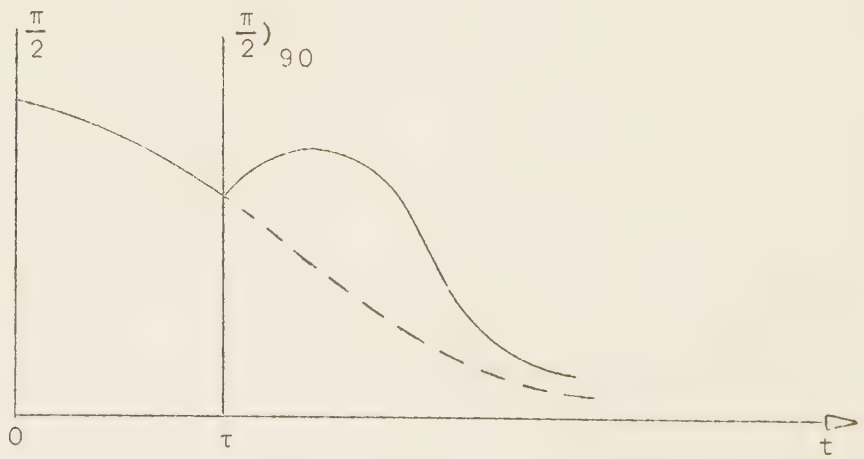


système "liquide"

Il n'en est pas de même pour un système "solide". On a vu que le signal de précession libre s'écrit $S_{(t)} \simeq e^{-\frac{m_2 t^2}{2}}$, si on applique au temps τ une impulsion $\frac{\pi}{2})_{90}$ le signal pour $t > \tau$ peut s'écrire[17]

$$S_{(t-\tau)} = e^{-\frac{m_2}{2}(t-\tau)^2} \simeq 1 - \frac{(t-\tau)^2}{2} m_2$$

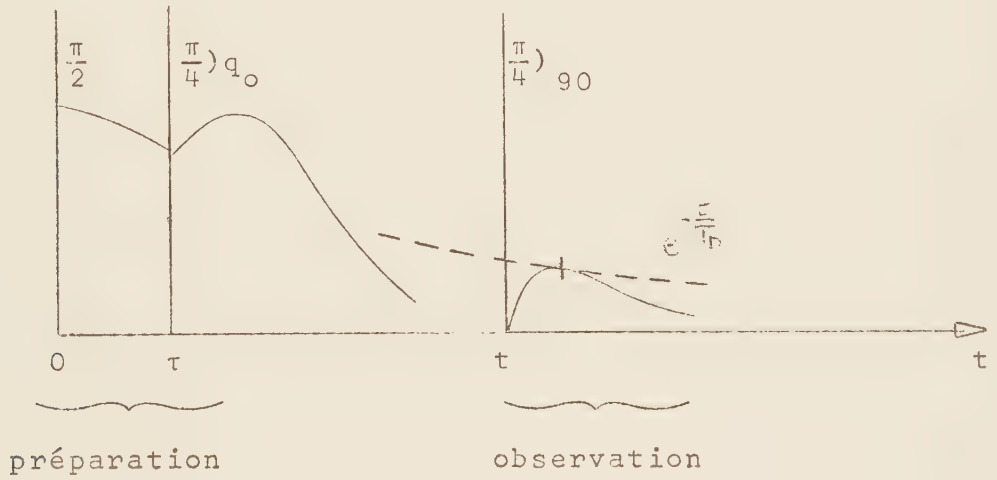
un écho dipolaire apparaît au temps 2τ



système "solide"

6) Signal dipolaire et mesure de T_D

Dans un système "solide", après une impulsion d'angle β, le signal en quadrature avec $\vec{H}_1$ est proportionnel à l'énergie Zeeman, le sigmal en phase est proportionnel à l'énergie dipolaire[18]. A l'équilibre thermique ($\theta_Z = \theta_D = \theta_R$) l'énergie dipolaire est très inférieure à l'énergie Zeeman dans un rapport $\frac{H_L^2}{H_o^2} \sim 10^{-6}$. Un état d'ordre dipolaire important peut être obtenu[18] en appliquant au système une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4})_{90}\right]$ qui transfère une partie de l'ordre Zeeman en ordre dipolaire. Au temps t une impulsion de lecture $\frac{\pi}{4})_{90}$ permet d'observer le signal dipolaire proportionnel à l'énergie dipolaire ainsi créée :



Le signal dipolaire a la forme de la dérivée de la précession libre, il est maximal quand τ correspond au point d'inflexion de cette précession libre et il décroît en fonction de t en e^{-t/T_D}.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le laurate de potassium anhydre a été préparé au laboratoire de Génétique Moléculaire du C.N.R.S. (91 - Gif-sur-Yvette) suivant une méthode classique : l'acide gras est neutralisé par la potasse en solution éthanolique et cristallisé lentement, le produit obtenu est ensuite lavé à l'éthanol puis séché.

L'eau lourde (C.E.N. Saclay) est isotopiquement pure à 99,78 %.

Les différentes concentrations ont été réalisées par pesées directes des quantités voulues d'eau et de savon. Les mélanges, homogénéisés une première fois par chauffage en étuve à 90°C, ont été introduits dans des tubes de verre (Ø 8 mm) possédant un étranglement (Ø 0,5 à 1 mm) en leur milieu. Les tubes scellés, des centrifugations à chaud ont forcé les mélanges à travers l'étranglement afin d'assurer une meilleure homogénéité et l'élimination des bulles d'air. Nous avons vérifié par pesées d'extraits secs que ces opérations n'affectent pas de façon notable les concentrations initialement choisies. Les échantillons appartiennent au domaine du diagramme de phase décrit figure 3 (l'utilisation de l'eau lourde va modifier l'échelle des pourcentages en poids ; le nombre de molécules d'eau par molécules de savons est le véritable paramètre physique).

Les concentrations sont données en % = $\frac{\text{poids } D_2O}{\text{poids}(C_{12}K + D_2O)}$

II. APPAREILLAGE R.M.N.

1) Irradiation continue

Les spectres ont été obtenus avec un appareil VARIAN DP60 fonctionnant en spectromètre large bande, soit à 60 Mhz, soit sur une gamme de 2 à 16 Mhz avec une unité VF 16. L'extraction du signal hors du bruit a été obtenue avec un amplificateur "Lock In"

à détection de phase. Ce spectromètre a aussi été utilisé pour mesurer des temps de relaxation T_1 à 60 Mhz par la méthode du "passage rapide adiabatique".

2) Irradiation pulsée

Les spectromètres à 10 et 30 Mhz ont été construits au département de physico-chimie (C.E.N. Saclay) par M^rs Coste, Lambert, Legré[19]. Ce sont des spectromètres cohérents, monobobine, ils peuvent fournir des impulsions déphasables de champ radiofréquence d'amplitude 50 gauss, les temps morts sont 12 µs à 10 Mhz et 6 µs à 30 Mhz. Ils sont munis d'un détecteur de phase à 2 canaux en quadrature. Les signaux détectés sont enregistrés sur un oscilloscope à mémoire puis photoghaphiés.

Le spectromètre $T_{1\rho}$ a été mis au point avec M^r Legré dans le même laboratoire ; il est couplé au spectromètre 30 Mhz et peut fournir des impulsions longues (4 s) d'amplitude pouvant atteindre 16 gauss.

3) Chauffage

Les expériences à température variable ont été faites avec le système classique de chauffage par courant gazeux. L'échantillon est dans un tube à paroi isolante parcouru par un courant d'azote. Le gaz est chauffé par une résistance dont le courant est régulé de façon à maintenir fixe la température d'une sonde (résistance de platine) placée en amont de l'échantillon. La stabilité est meilleure que 1°C, les gradients de température sur l'échantillon peuvent atteindre 0,5°C.

COMPORTEMENT DES CHAINES PARAFFINIQUES

Dans un système de chaînes rigides (liaisons C-C toutes trans) organisées suivant un réseau cristallin on peut envisager l'apparition de différents mouvements :

- Rotation des chaînes autour de leur axe longitudinal
- Diffusion translationnelle
- Déformations conformationnelles (rotations isomériques autour des axes C-C).

Ces mouvements peuvent moduler différentes interactions :

- dipolaires intramoléculaires, elles doivent être affectées par la rotation, les déformations, mais aussi par la diffusion si elle se produit sur des distances comparables aux dimensions caractéristiques des éléments de structure (surface non plane)
- dipolaires intermoléculaires, tous les mouvements peuvent intervenir, cependant leurs effets seront moindres s'il existe des corrélations entre chaînes voisines
- liées à l'anisotropie du milieu (sa susceptibilité magnétique par exemple) qui peuvent être modulées par la diffusion des molécules dans les défauts ou d'un grain monocristallin à un autre.

La variété des combinaisons mouvement-interaction va donc introduire une certaine confusion dans la détermination précise d'un mouvement et de ses effets en R.M.N. En particulier, en raison de l'absence de chaînes deutérées nous n'avons pu séparer les interactions intra et intermoléculaires. Sauf dans des cas bien précis une ambiguité pèsera sur la nature exacte des interactions modulées par les mouvements.

Le problème apparaît simplifié dans la phase lamellaire où une combinaison peut être éliminée : en raison de la structure plane, la diffusion translationnelle n'agit que faiblement sur le dipolaire intramoléculaire (contrairement au cas des phases cubique et hexagonale). Nous développerons donc d'abord l'étude de la phase lamellaire en essayant d'en dégager une description des déformations d'une chaîne dans le milieu paraffinique. Ensuite, la comparaison de ces mesures avec celles effectuées en

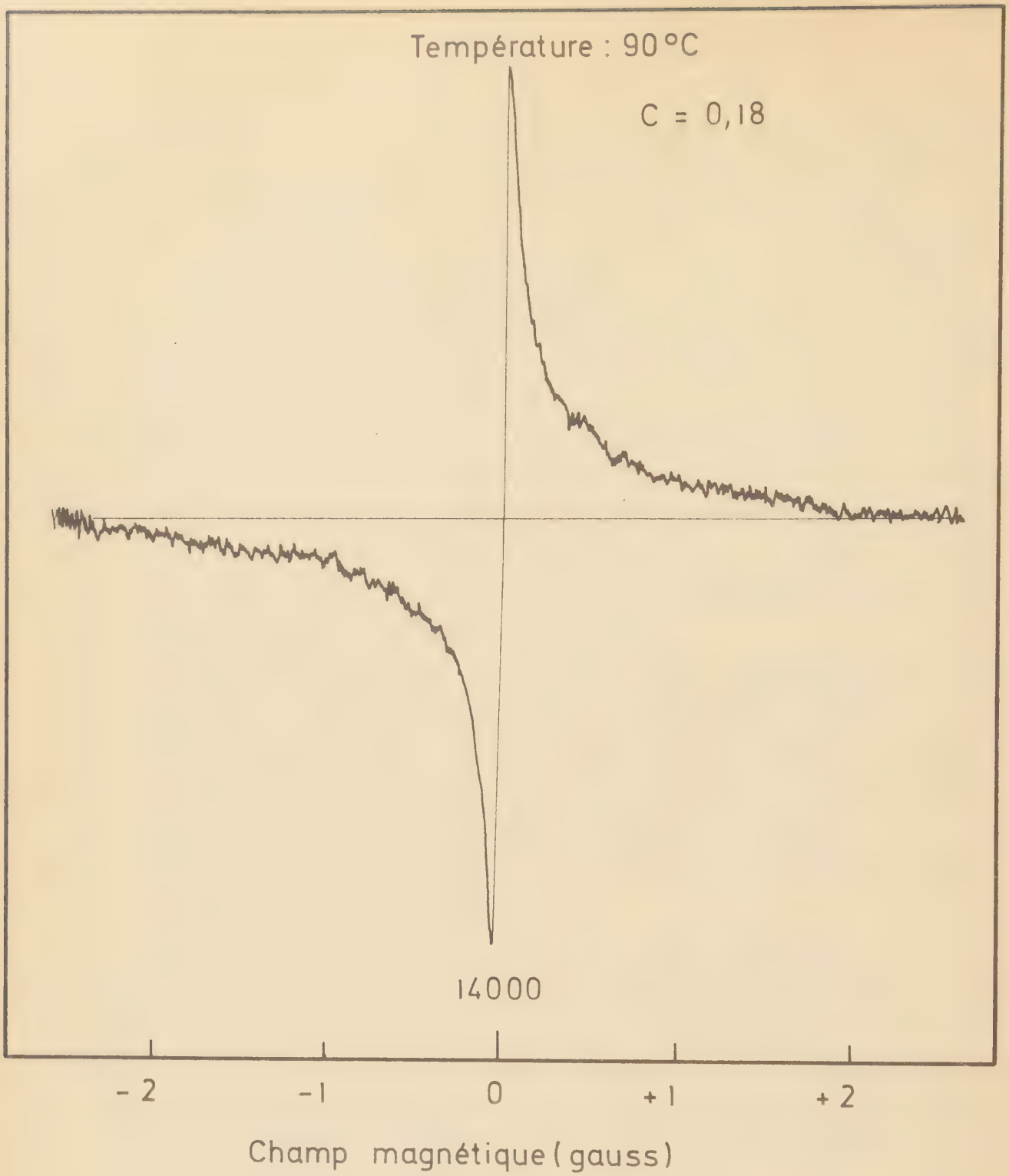


Figure 7 : Dérivée du spectre des protons paraffiniques pour un échantillon $C_{12}K$ 18% D_2O en phase lamellaire.

phases cubique et hexagonale nous permettra d'extraire des informations sur la diffusion translationnelle des molécules dans les trois types de structures.

I. MOBILITE EN PHASE LAMELLAIRE

1) Spectres R.M.N.

1.1. Formes de raies

Il est souvent possible de déterminer les axes et les amplitudes des mouvements à partir des changements de forme et de largeur de raie (chap.R.M.N. I.1). Ce genre d'étude a été appliqué aux systèmes lamellaires de savons[20,21] et apporte, sur la détermination des changements de phase, des renseignements complémentaires à ceux fournis par d'autres techniques (optique, rayons X). Chaque transition du diagramme de phase, pris en température croissante, est accompagnée d'une diminution de largeur de raie. Typiquement cette largeur est d'environ 10 gauss en phase cristalline à basse température, elle passe à quelques gauss dans le gel puis à 10^{-1} gauss en phase lamellaire. Ceci a permis la détermination de la rotation des chaînes rigides dans les phases basse température. Ce type d'étude apparaît insuffisant pour une investigation précise des mouvements dans les mésophases. En effet, dans ces phases, la raie ne peut plus être assimilée à une gaussienne de système "solide", analysée par Lawson et Flautt[21] en terme de "super lorentzienne" (raie ayant des ailes plus importantes que celles d'une lorentzienne) elle est cependant trop large pour être la raie d'un système "liquide". Une raie d'absorption caractéristique de la phase lamellaire de $C_{12}K\text{-}D_2O$ est représentée sur la figure 7. Une première interprétation avait été proposée :

la raie totale est une superposition de lorentziennes, les temps de corrélation des CH_2 d'une chaîne sont distribués le long de la chaîne, on s'attend en effet à ce que

la tête polaire accrochée à l'interface soit moins mobile que la queue de chaîne[21]. Ces raies sont élargies par des inhomogénéités internes car la structure lamellaire présente une susceptibilité diamagnétique anisotrope et le champ interne dépend de l'orientation du monocristal[22,23].

L'étude en saturation[24] de la raie de la figure 7 montre nettement l'existence de plusieurs familles de spins à temps de relaxation différents (figure 8). Une étude plus détaillée d'un système aussi complexe nécessite l'abandon des méthodes simples de R.M.N. en irradiation prolongée au profit des méthodes d'irradiation pulsée. Ces dernières permettent en effet de poser des questions précises au système de spin, tant sur sa nature "solide" ou "liquide" que sur ses propriétés dynamiques.

1.2. Précession libre

Le signal de précession libre contient en principe les mêmes informations que la raie d'absorption dont il est la transformée de Fourier (chap. R.M.N. III). Dans un système hétérogène la raie d'absorption peut contenir simultanément des composantes étroites et larges. Ces dernières, souvent perdues dans le bruit en absorption, apparaissent en composantes étroites dans la précession libre, leur observation n'est alors limitée que par le temps mort du spectromètre. Il est aussi plus facile d'analyser la précession libre, en termes gaussiens et lorentzien, que la raie elle-même. En effet la transformée de Fourier d'une raie gaussienne s'écrit $e^{-\frac{m_2 t^2}{2}}$, celle d'une raie lorentzienne $e^{-\frac{t}{T_2}}$; des représentations semi-logarithmiques en t et t^2 permettent de discriminer les deux caractères. La figure 9 montre un signal de précession libre obtenu en phase lamellaire ainsi que ses représentations semi-logarithmiques. La décroissance se décompose en deux parties linéaires en t^2 et une linéaire en t. Une décomposition aussi simple ne pourrait être obtenue à partir de la raie d'absorption et une seconde interprétation a été avancée[25] :

Non seulement la vitesse mais aussi l'anisotropie des mouvements des CH_2 sont distribuées le long de la chaîne. Le

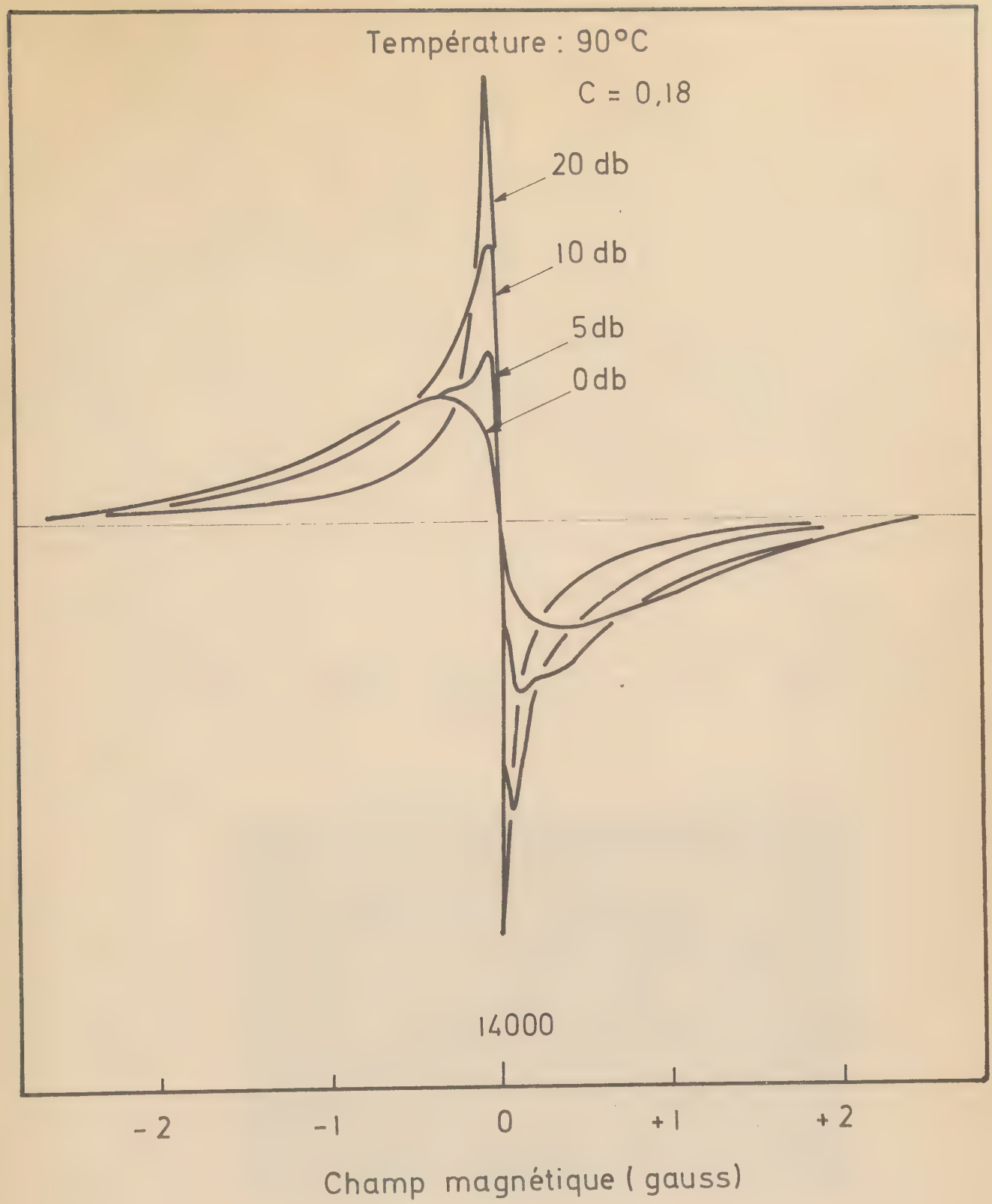


Figure 8 : Dérivées des spectres des protons paraffiniques obtenues avec différentes atténuations du champ radiofréquence H_1 pour un échantillon $C_{12}K$ 18% D_2O en phase lamellaire.

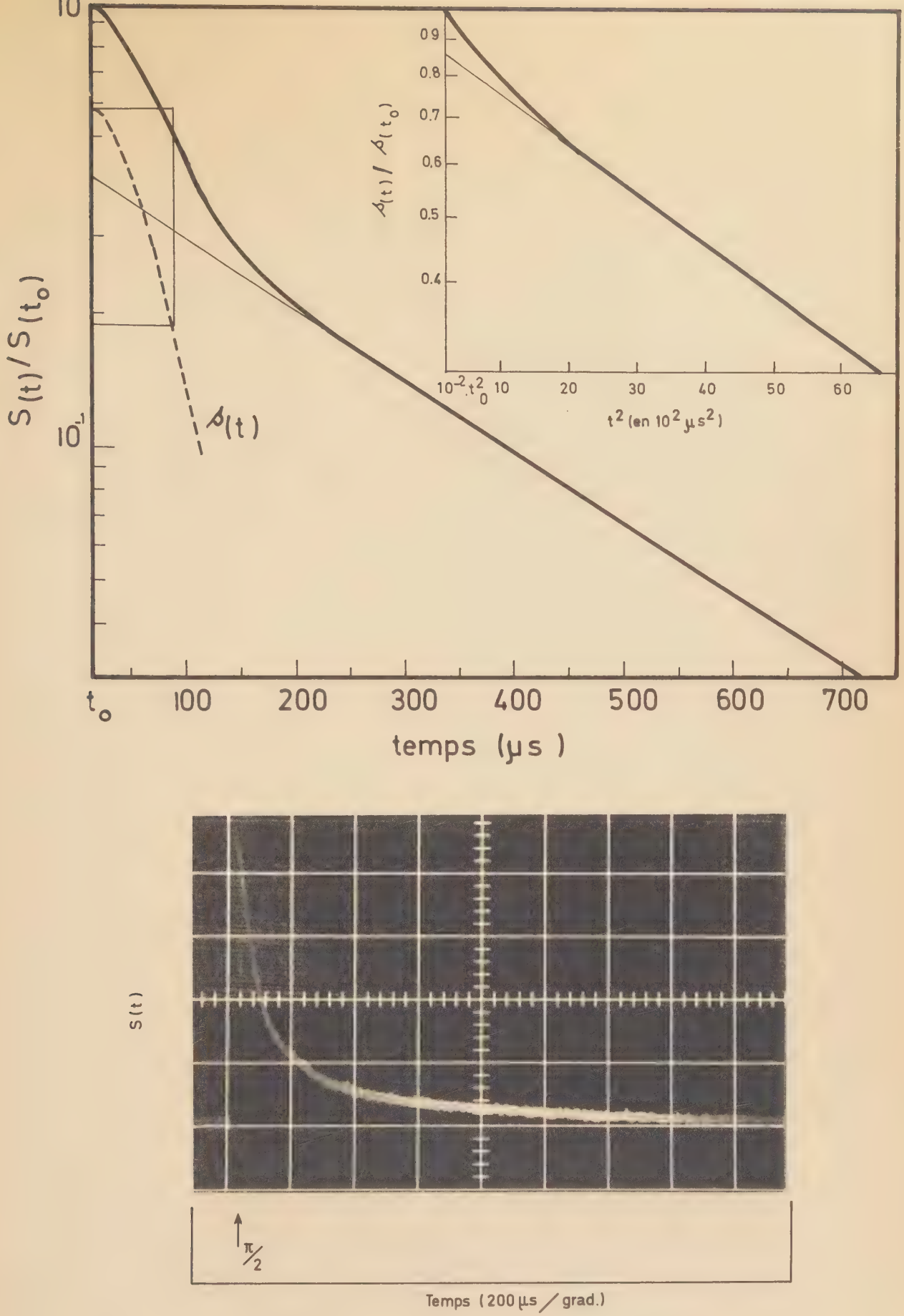


Figure 9 : Photographie et représentation semi-logarithmique du signal de précession libre S(t) des protons paraffiniques d'un échantillon $C_{12}K$-28% D_2O à 90°C en phase lamellaire. s(t) est la différence entre le signal total S(t) et sa partie exponentielle. (La fréquence est 30 M Hz , t_o est la somme de la largeur d'impulsion et du temps mort.

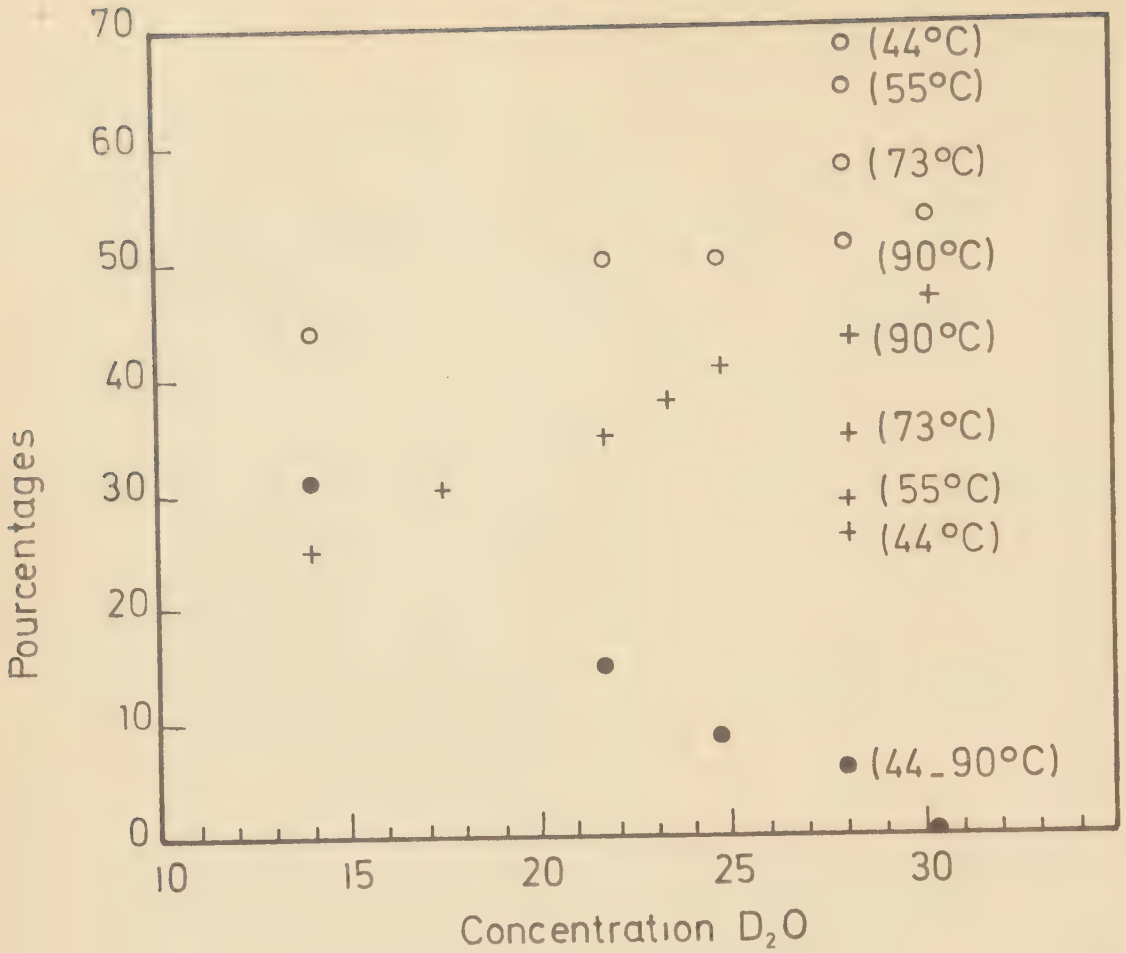


Figure 10 : Pourcentages des différents termes dans la forme analytique proposée pour la précession libre.

(. $m_2 = 6g^2$, ◻ $m_2 = 0{,}57\ g^2$, + $T_2 = 270\ \mu s$).

Les échantillons $C_{12}K$-D_2O sont tous en phase lamellaire.

L'effet de la concentration en eau a été étudié à 90°C et la dépendance en température à C = 28%.

mouvement tend à devenir isotrope quand on se déplace de la tête vers la queue. Dans ce cas le signal des protons d'un groupe CH_2 peut s'écrire[26] :

$$e^{-\frac{m_2 t^2}{2} - \frac{t}{T_2}}$$

où le second moment m_2 correspond à la partie non moyennée des interactions dipolaires et T_2 est le temps de relaxation transverse liée à la partie moyennée. Certains protons de fin de chaîne auraient un caractère "liquide" prépondérant ($T_2\sqrt{m_2} < 1$), d'autres plus proches de la tête auraient un caractère "solide" ($T_2\sqrt{m_2} > 1$). La distribution la plus simple de m_2 et T_2 s'accordant aux résultats est :

- $m_2^I \sim 6$ gauss^2 (valeur indicative mesurée à 90°C sur un échantillon à 14 % D_2O, une partie de ce signal est perdu dans le temps mort)
- $m_2^{II} = 0,57 \pm 0,09$ gauss^2
- $T_2 = 270 \pm 20$ µs.

Cette distribution distingue trois grands groupes de protons, certains sont "solides" d'autres "liquides". C'est là une distinction arbitraire qui ne peut avoir qu'un caractère approximatif, son mérite est de fournir une forme analytique simple du signal observé. Les valeurs de m_2 et T_2 sont indépendantes de la température et de la concentration (en phase lamellaire), les mouvements anisotropes seraient donc rapides par rapport aux réductions des seconds moments. Seuls les pourcentages "solides" et "liquides" dépendent de ces paramètres, la tendance générale de la figure 10 étant une augmentation de la mobilité quand température et concentration en eau augmentent. Afin de vérifier, autrement que par une analogie de forme, la présence effective de caractère dipolaire nous avons utilisé le test de l'écho dipolaire proposé dans[27].

1.3. Echo dipolaire

Nous utilisons les propriétés très différentes d'échantillons "liquides" ou "solides" quant à la formation d'un écho de spin après une séquence $\left[\beta_1-\beta_2)_\phi\right]$ (chap.R.M.N. III). Si la forme de la précession libre est due à des inhomogénéités de champ, un écho peut être observé après les séquences $\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_{90}\right]$ et $\left[\frac{\pi}{2} - \pi)_{90}\right]$. Au contraire, si la forme de la précession libre n'est due qu'à des interactions dipolaires un écho ne peut être observé qu'après la séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_{90}\right]$. La figure 11 montre l'écho dipolaire observé en phase lamellaire après la séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_{90}\right]$, la précession libre n'étant pas modifiée par $\left[\frac{\pi}{2} - \pi)_{90}\right]$ il n'y a donc pas d'effet d'inhomogénéité magnétique. On peut aussi voir sur cette figure 11 qu'un écho dipolaire est observable quelque soit la position de la seconde impulsion dans la précession libre.

Le caractère dipolaire n'est donc pas limité aux seuls protons "solides" suivant l'analyse précédente. Cette dernière n'a donc pas un sens physique réel, elle n'est qu'une représentation analytique simple du signal observé. Nous proposons d'écrire le signal total sous la forme d'une superposition de signaux, chacun ayant un caractère "solide" très affirmé,

$$S_{(t)} = \sum_n S_n(t) = \sum_n S_n(o)\, e^{-\left(\frac{m_{2n}t^2}{2} - \frac{t}{T_{2n}}\right)}$$

avec $T_{2n}\sqrt{m_{2n}} \gtrsim 1$

On ne peut atteindre, par ce type d'étude, le processus de relaxation, c'est-à-dire la dynamique du système de spins. Dans ce but nous développerons plus loin des mesures de relaxation adaptées à ce type de système ($T_{1\rho}$, T_D) car les mesures classiques de relaxation transverse (enveloppes d'échos, méthodes de Carr Purcell) seront fortement perturbées par l'existence d'un écho dipolaire[28].

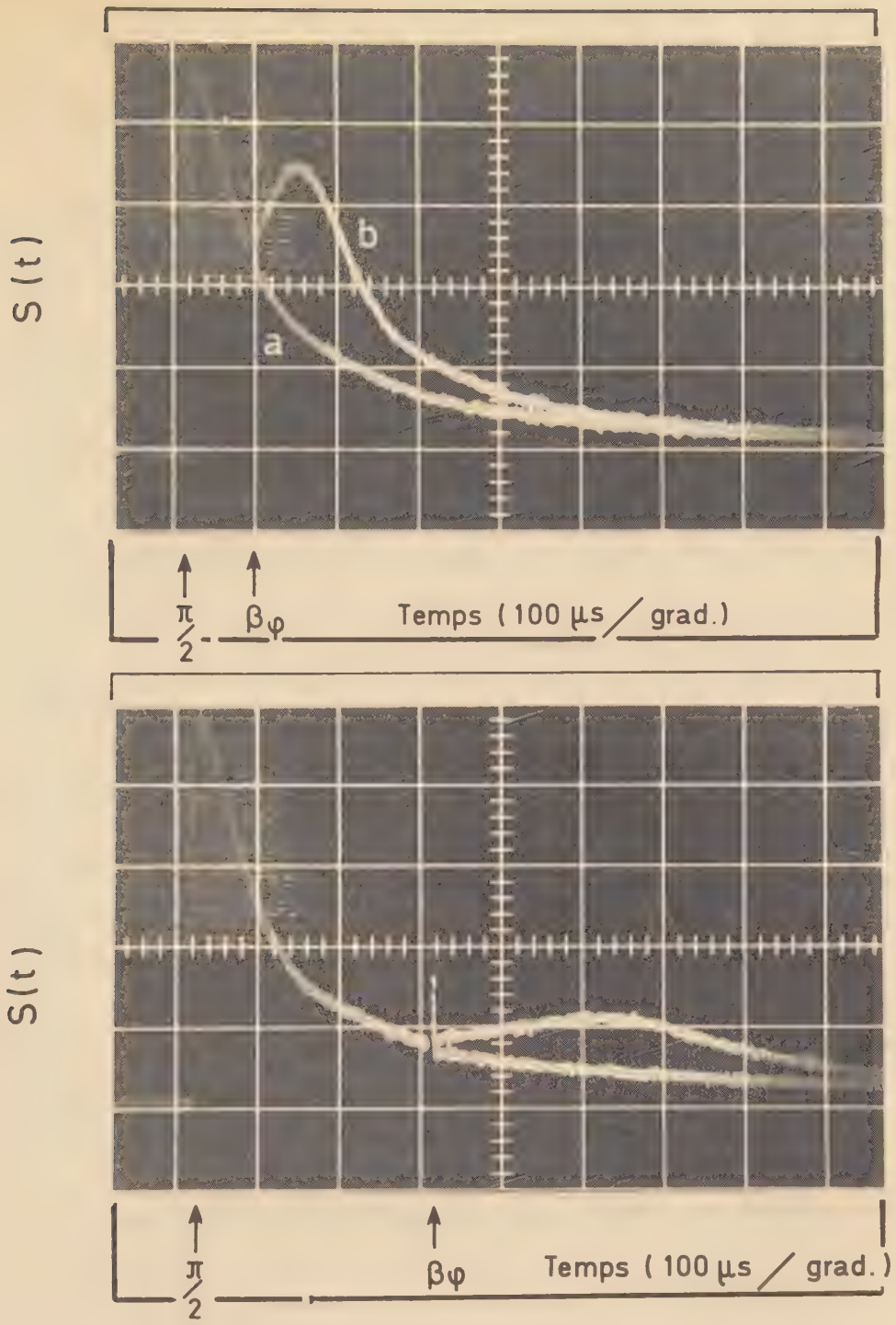


Figure 11 : Echos dipolaires dans un échantillon $C_{12}K$-28% D_2O à 90°C en phase lamellaire. Les effets de 2 séquences d'impulsion sont comparés a) séquence $[\frac{\pi}{2} - \pi)_{90}]$ la seconde impulsion ne modifie pas la précession libre. b) séquence $[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_{90}]$ la seconde impulsion est suivie par un écho dipolaire même lorsque cette dernière est appliquée dans la partie "liquide" de la précession libre.

1.4. Discussion

Bien que les renseignements extraits de l'étude de forme de raie soient essentiellement qualitatifs, nous pouvons essayer de situer les ordres de grandeur des seconds moments par rapport aux valeurs déterminées pour des phases cristallines de savons anhydres[21] ou d'alkanes[29,30]. Lawson et Flautt[21] utilisant [29] ont calculé dans certaines conditions de mouvements les différentes contributions au second moment de chaînes de savons anhydres en phases cristallines. Nous extrayons leurs résultats pour le laurate de sodium anhydre $C_{12}Na$:

Mouvement	second moment (gauss^2) intramoléculaire	intermoléculaire	total
chaîne rigide fixe	18,9	8,5	27,4
chaîne fixe sauf rotation CH_3	13,7	8,5	22,2
chaîne en rotation autour de son axe longitudinal	6,5	2,6 d'après[29]	9,1

Leurs mesures en phase cristalline, avant le passage à la mésophase, sont en accord acceptable avec la situation de molécule rigide en rotation autour de son axe longitudinal, ils déduisent un temps caractéristique de rotation $\tau_{rot} \simeq 10^{-6}$ s thermiquement activé $\Delta E \simeq 3$ kcal/mole. Nous pouvons relier ces considérations à la forme de précession libre observée dans le gel du laurate de potassium (figure 12) :

elle décroît plus rapidement qu'en phase lamellaire, elle est faiblement modulée ce qui peut s'interpréter par l'existence d'un doublet d'interaction dipolaire dans le spectre d'absorption. Ce doublet a été vu dans un système analogue mais monocristallin par McDonald et Peel[31]. Il suggère un fort degré d'alignement des chaînes compatible avec un état rigide ; l'écartement

de ce doublet serait en accord avec le second moment d'une chaîne rigide en rotation autour de son axe longitudinal.

Au passage dans la mésophase lamellaire le doublet disparaît, les interactions dipolaires résiduelles diminuent. De nouveaux mouvements qualitativement différents des précédents interviennent pour diminuer le degré d'ordre dans les chaînes. Cette modification est reliée de façon évidente à la transition, chaînes rigides-chaînes désordonnées, observée en cristallographie et spectroscopie[32] en allant du gel à la mésophase. Nous ne sommes cependant pas dans une situation de liquide isotrope où l'interaction dipolaire devrait être nulle ; il reste une anisotropie liée aux contraintes spatiales imposées par l'existence d'une surface de têtes polaires. Un modèle a été proposé, analysant l'influence sur le spectre R.M.N. des déformations conformationnelles d'une chaîne paraffinique dans une structure lamellaire.

2) Modèle pour un comportement dynamique des chaînes[33]

Un calcul prenant en compte toutes les molécules de savons et leurs interactions serait très complexe. Deux hypothèses ont été faites afin de le simplifier :

a) Les molécules sont peu enchevétrées, ceci permet de développer un modèle à une chaîne en représentant l'effet des voisines par une force moyenne. Cette hypothèse est soutenue par le fait que l'épaisseur d'une lamelle est peu inférieure à 2 fois la longueur d'une chaîne rigide.

b) Les protons des différents CH_2 d'une même chaîne ne sont pas tous couplés, ceci permet d'écrire que le signal total est la somme des signaux de différents groupes CH_2 supposés indépendants (pas de couplages dipolaires croisés). Cette seconde hypothèse est suggérée par les études de saturation (figure 8) et des arguments en sa faveur seront développés plus loin (chap. chaînes I.3).

Il faut d'abord proposer un modèle de mouvement d'une chaîne puis coupler les interactions entre spins nucléaires à ce mouvement.

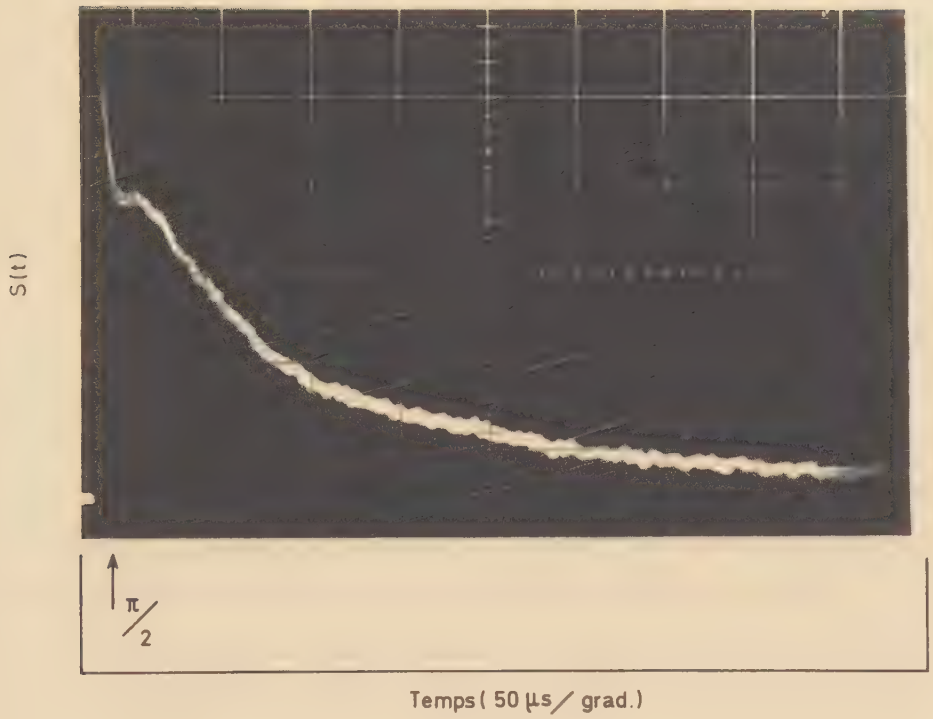


Figure 12 : Précession libre d'un échantillon $C_{12}K$-28% D_2O à 28°C en phase "gel".

2.1. Equation fondamentale du mouvement d'une chaîne[34]

Les mouvements propres d'une chaîne polymérique linéaire couvrent une large gamme de fréquence :

- aux fréquences élevées ($\sim 10^{13}$) on rencontre tout le spectre de vibrations de la molécule, leurs longueurs d'ondes sont courtes, elles sont caractéristiques de courtes sections de la chaîne
- aux fréquences inférieures on rencontre les déformations liées aux changements conformationnels par rotations isomériques, ces mouvements de grande longueur d'onde sont seuls actifs en R.M.N.

L'idée fondamentale sur laquelle reposent toutes les analyses des mouvements lents est due à Rouse[35] qui a proposé un modèle statistique permettant d'étudier le comportement viscoélastique de chaînes en solution. Le polymère est divisé en N sous-polymères gaussiens : chacun comporte un nombre de monomères tel que, à l'équilibre, la fonction de distribution de la distance entre ses extrémités soit gaussienne. Ce modèle n'est valable que si les temps considérés sont suffisamment longs pour que l'équilibre soit atteint. Ce modèle ne nécessite pas une connaissance détaillée de la structure interne, il est valable pour des temps longs et des effets spatiaux à longue distance.

Si $\vec{a}_n$ est le vecteur joignant les deux extrémités d'une sous-chaîne gaussienne, son équation d'évolution est :

$$\frac{d\vec{a}_n}{dt} = W(\vec{a}_{n+1} - 2\vec{a}_n + \vec{a}_{n-1}) \qquad (1)$$

formellement analogue à une équation de diffusion, valable pour $t >> W$

$W = \frac{3kTB}{a^2}$ est une fréquence de saut microscopique caractérisant les réarrangements locaux

où B^{-1} est le coefficient de friction des extrêmités dans le solvant et

$$a^2 = \langle |\vec{a}_n^2| \rangle$$

On peut écrire le système sous forme matricielle

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = WM\vec{A}$$

La recherche des modes propres et des temps de relaxation se ramène à celle de vecteurs et valeurs propres de M, on en déduit la mémoire d'orientation $M_1(t) = \langle \vec{a}_n(t)\vec{a}_n(o) \rangle = \langle \cos \theta_n \rangle$ de $\vec{a}_n$. Dans un modèle continu la solution serait du type :

$$M_1(t) \propto e^{i\vec{k}\vec{n}} \; e^{-\frac{t}{\tau_k}}$$

avec la relation de dispersion :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{W}{N^2} \pi^2 k^2$$

Les valeurs de $\vec{k}$ ainsi que la forme exacte de la partie spatiale de $M_1(t)$ sont imposées par les conditions aux limites.

Une autre voie d'étude est celle de la simulation du mouvement d'une chaîne sur un réseau, dans le domaine des temps longs les conclusions sont les mêmes que celles d'une étude du type Rouse, elles sont de plus indépendantes du réseau choisi et de la longueur de la chaîne[36].

Enfin une étude analytique microscopique a été faite[37] : on peut utiliser une équation de diffusion du type Rouse pour décrire le comportement d'un chaînon :

l'orientation se répartit le long de la chaîne par un processus de diffusion, les changements d'orientation locale étant obtenus par sauts simultanés de chaînons consécutifs.
Nous allons utiliser ces résultats dans des conditions propres au système lamellaire.

2.2. Calcul de la précession libre

En introduisant les bonnes conditions aux limites, cette dernière étude permet de calculer la mémoire d'orientation $M_1(t) = \langle \cos \theta_n(t) \rangle = \langle \vec{a}_n(t)\vec{a}_n(o) \rangle$ du chaînon $\vec{a}_n$ d'une chaîne fixée à une extrémité, ($\vec{a}_1$ fixe) libre à l'autre (toutes les

orientations de $\vec{a}_N$ sont possibles). On démontre aussi[37] que si la chaîne se déplace sur un réseau diamant, la mémoire d'orientation $M_1(t)$ est égale à la mémoire d'alignement $M_2(t) = \langle 3\cos^2\theta_{n-1}\rangle$ qui intervient dans le calcul de la fréquence d'interaction dipolaire. Dans le système lamellaire la situation devient plus complexe :

- c'est $M_2(t)$ du vecteur proton-proton d'un CH_2 qui est intéressante et non pas celle du chaînon $\vec{a}_n$
- il faut prendre en compte la présence du milieu paraffinique, c'est-à-dire les interactions de la chaîne avec ses voisines.

G.Ågren[33] propose un premier essai de traitement simple du problème. Il est raisonnable d'envisager que la fréquence d'interaction dipolaire ω_n entre les deux protons du $n^{ième}$ groupe CH_2 obéit à une équation de diffusion de même type que (1) ; c'est cependant une équation de mouvement isotrope pour une chaîne isolée, pour l'adapter à notre cas on ajoute un terme potentiel de rappel $-q^2\omega_n$ représentant les interactions entre chaînes. On écrit donc :

$$\dot{\omega}_n = W(\omega_{n+1} - 2\omega_n + \omega_{n-1}) - Wq^2\omega_n \qquad (2)$$

sachant que, dans la condition adiabatique $\omega_o\tau_c > 1$, la précession libre est[38] :

$$S_{(t)} = \sum_{n=1}^{N} e^{-\frac{1}{2}\int_o^t dt' \int_o^t dt''\langle\omega_n(t')\omega_n(t'')\rangle}$$

on obtient :

$$S_{(t)} = \sum_{n=1}^{N} e^{-\left[\Omega^2 - A^2 sh^2(n-N)q\right]\sum_{p=o}^{N-1}\tau_P^2\left(\frac{t}{\tau_P} - 1 + e^{-\frac{t}{\tau_P}}\right)u_{pn}^2} \times e^{-\frac{1}{2}A^2 sh^2(n-N)qt^2} \qquad (3)$$

où $$u_{Pn} = \sqrt{\frac{2}{N}}\, f(P)\, \sin(N+1-n)\frac{2p+1}{2N+1}\,\pi$$

$$f(P) = \left(1 + \frac{1}{2N} - \frac{1}{N}\cos\frac{2p+1}{2N+1}\pi\right)^{-1/2}$$

avec la relation de dispersion

$$\tau_P^{-1} = W\left(q^2 + 4\sin^2\frac{2P+1}{2N+1}\frac{\pi}{2}\right)^{-1} \qquad (4)$$

Ω^2 est le carré de la fréquence d'interaction dipolaire des protons du premier CH_2 fixe, elle dépend de l'angle fait par le vecteur proton-proton avec $\vec{H}_o$. L'échantillon étant polycristallin il faut faire une moyenne de poudre sur S(t) dans (3) ; afin de simplifier le calcul cette opération a été remplacée par une approximation qui est d'utiliser, pour Ω^2, une valeur moyenne prise sur tous les angles. La constante A est fixée en utilisant la condition

$$\Omega^2 = A^2\, sh^2(N-1)q = 6{,}9\ \text{gauss}^2$$

L'essentiel dans ce modèle est l'analyse en modes des désorientations des chaînons, chaque mode p ayant un temps de vie τ_p ; pour le $n^{ième}$ CH_2 ce mouvement moyenne totalement une portion $\Omega^2 - A^2\, sh^2(n-N)q$ de l'interaction dipolaire totale Ω^2, l'interaction résiduelle étant $A^2\, sh^2(n-N)q$. Un terme lorentzien (aux temps longs) et un terme gaussien contribuent à la décroissance. Chaque mode intervient dans la vitesse de relaxation du terme lorentzien.

2.3. Comparaison avec l'expérience

Le modèle théorique dépend des deux paramètres q et W ; l'analyse de la précession libre expérimentale, figure 9, nous fournit

- un temps de relaxation transverse fictif "T_2" ∿ 270 µs, indépendant de T
- un second moment fictif "m_2" ∿ 0,57 gauss^2, indépendant de T (nous négligeons la décroissance plus rapide trop imprécise)

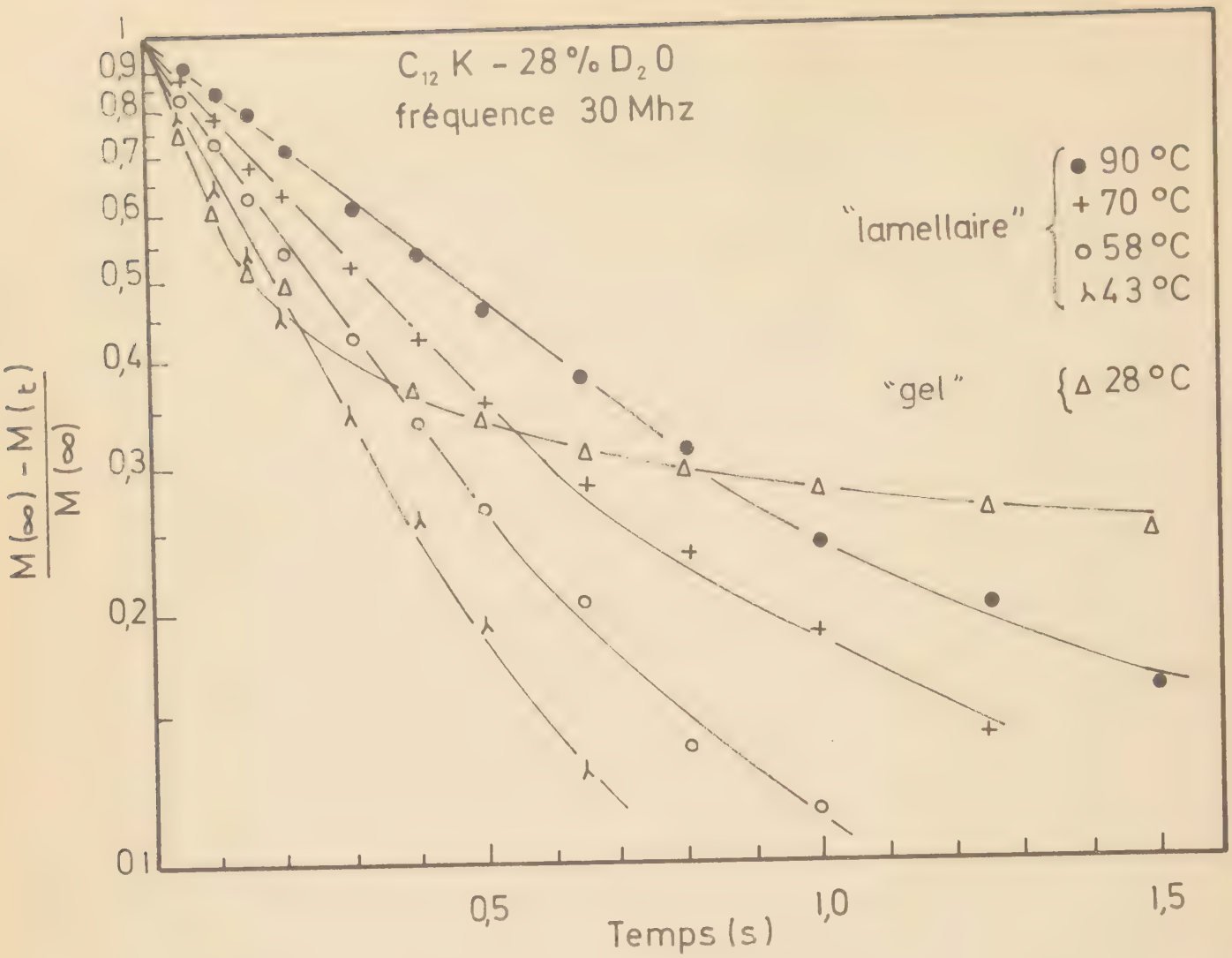


Figure 13 : Retours à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, obtenus avec des séquences $[\pi/2 - \pi/2]$, pour différentes températures.

- le pourcentage de décroissance linéaire (liée au "T_2"), dépendant de T.

L'accord est recherché en déterminant les valeurs de q et W pour lesquelles la précession libre théorique présente une décroissance linéaire de même importance relative et de même constante de temps que celle de la précession libre expérimentale. On obtient alors les ordres de grandeur de q et W, $q \sim 0{,}05$ à $0{,}10$, $W \sim 10$ à 25 Mhz, W croissant et q décroissant avec la température. Dans ces conditions, la précession libre calculée présente une autre décroissance plus rapide d'allure gaussienne à laquelle on peut attribuer un second moment fictif "m_2" $\simeq 1\, g^2$.

Il est donc possible de décrire la forme de raie à partir du modèle proposé. Compte tenu des approximations simplificatrices introduites nous ne pouvons pas rechercher plus qu'un accord qualitatif. L'analyse en modes prévoit en outre un ensemble de temps de corrélation τ_p, la fonction de corrélation des déformations d'une chaîne ne doit donc pas être exponentielle.

3) Mesures de relaxation

Les mesures des temps de relaxation nucléaire en fonction de la fréquence constituent une méthode d'étude des fonctions de corrélation (chap. R.M.N. I).

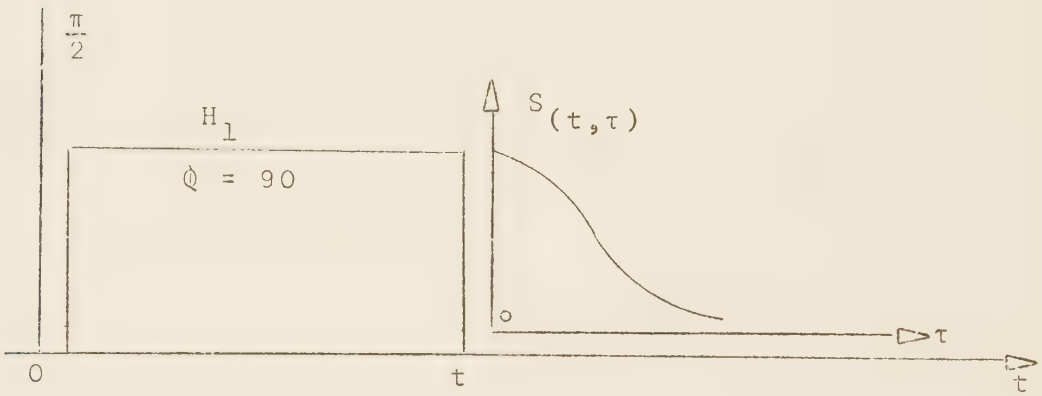
3.1. Mesures de T_1

Ces mesures comprennent une gamme de fréquence allant de 7 à 60 Mhz ; nous avons utilisé de 7 à 30 Mhz les méthodes R.M.N. pulsées, à 60 Mhz la méthode du passage rapide adiabatique moins précise. Dans la mésophase le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale ne peut être assimilé à une exponentielle que pour des temps courts $\lesssim 0{,}7$ s ; au delà une déviation, systématique malgré l'amplitude des erreurs aux temps longs, se produit trahissant l'existence d'une distribution de temps de relaxation (figure 13). Aux temps > 0,7 s le rapport signal sur bruit est insuffisant pour exploiter cette déviation. Pour les mêmes raisons

nous n'avons pu relever de différences significatives en mesurant T_1 pour différents points de la précession libre. Cette déviation est flagrante dans le cas du gel et le terme lent ne peut pas être mis sur le compte des CH_3 car ceux ci ne représentent que 13 % du signal total. Les valeurs des T_1 rapportées sur la figure 14 sont celles nécessaires pour récupérer $\frac{1}{e}$ fois la valeur de l'aimantation longitudinale à l'équilibre. T_1 ne devient indépendant de la fréquence qu'en-dessous de 30 Mhz, ceci suggère que les mouvements responsables du T_1, dans ce domaine de fréquence, ont des temps de corrélation $\lesssim 5.10^{-9}$; ces mouvements sont thermiquement activés ($\Delta E \sim 0{,}25$ eV soit 6 kcal/mole).

3.2. Mesures de $T_{1\rho}$

La gamme de fréquence s'étend de 0 à 70 khz. Une analyse des faits plus serrée que pour les mesures de T_1 est nécessaire : non seulement l'amplitude mais aussi la forme de la précession libre dépendent de la longueur de l'impulsion de champ radio-fréquence. La précession libre est une fonction $S_{(t,\tau)}$:



Pour t tendant vers l'∞, $S_{(t,o)}$ tend vers 0 en plusieurs étapes représentées sur la figure 15. La décroissance n'est analysable exponentiellement qu'à partir d'un temps t ∿ 10 ms (variable suivant H_1). Nous proposons l'interprétation qualitative suivante : initialement l'aimantation est à l'équilibre dans le champ externe, la température de spin unique est celle du réseau ; le passage dans le trièdre tournant correspond à un changement soudain

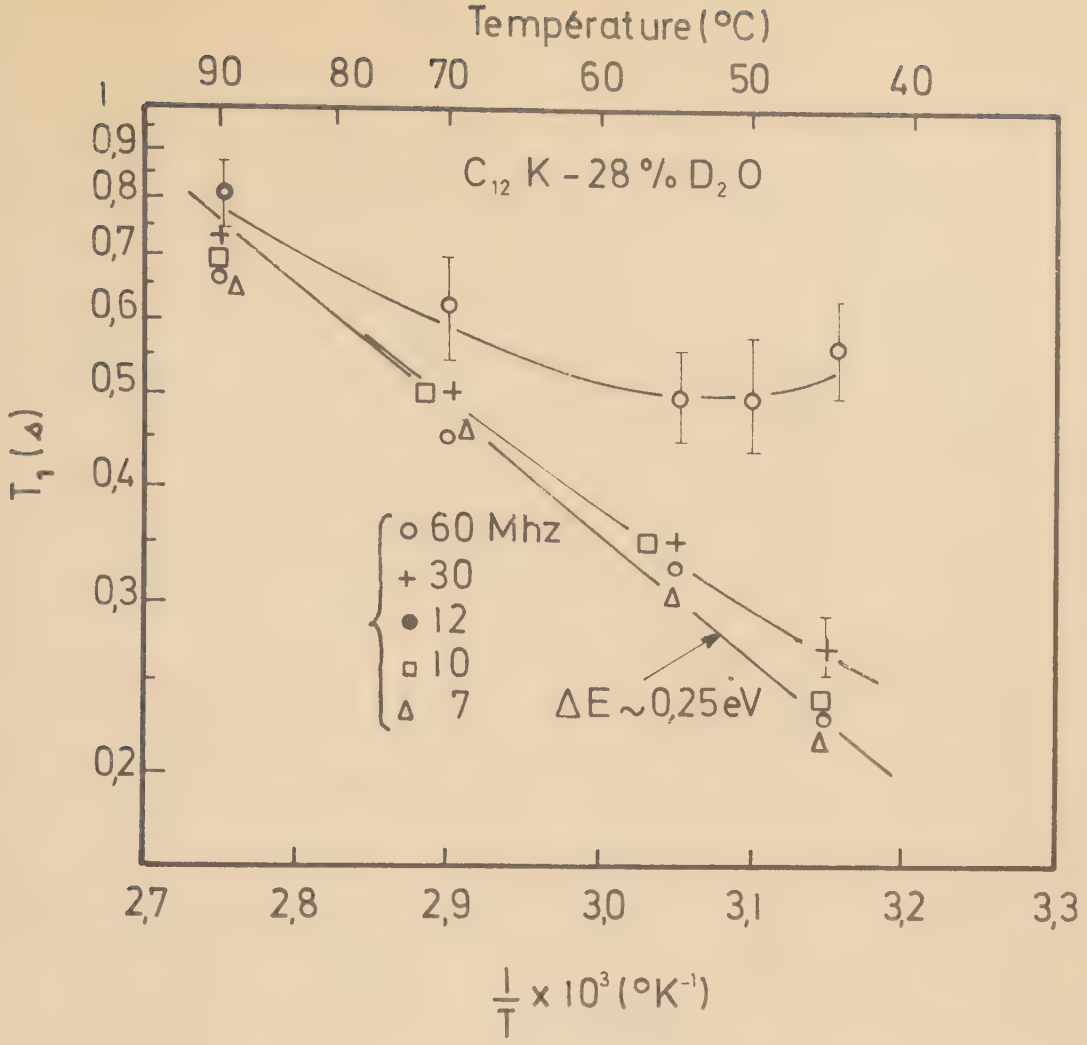


Figure 14 : Temps de relaxation T_1 en fonction de l'inverse de la température. L'échantillon $C_{12}K$-28% D_2O est en phase lamellaire dans toute la gamme de température.

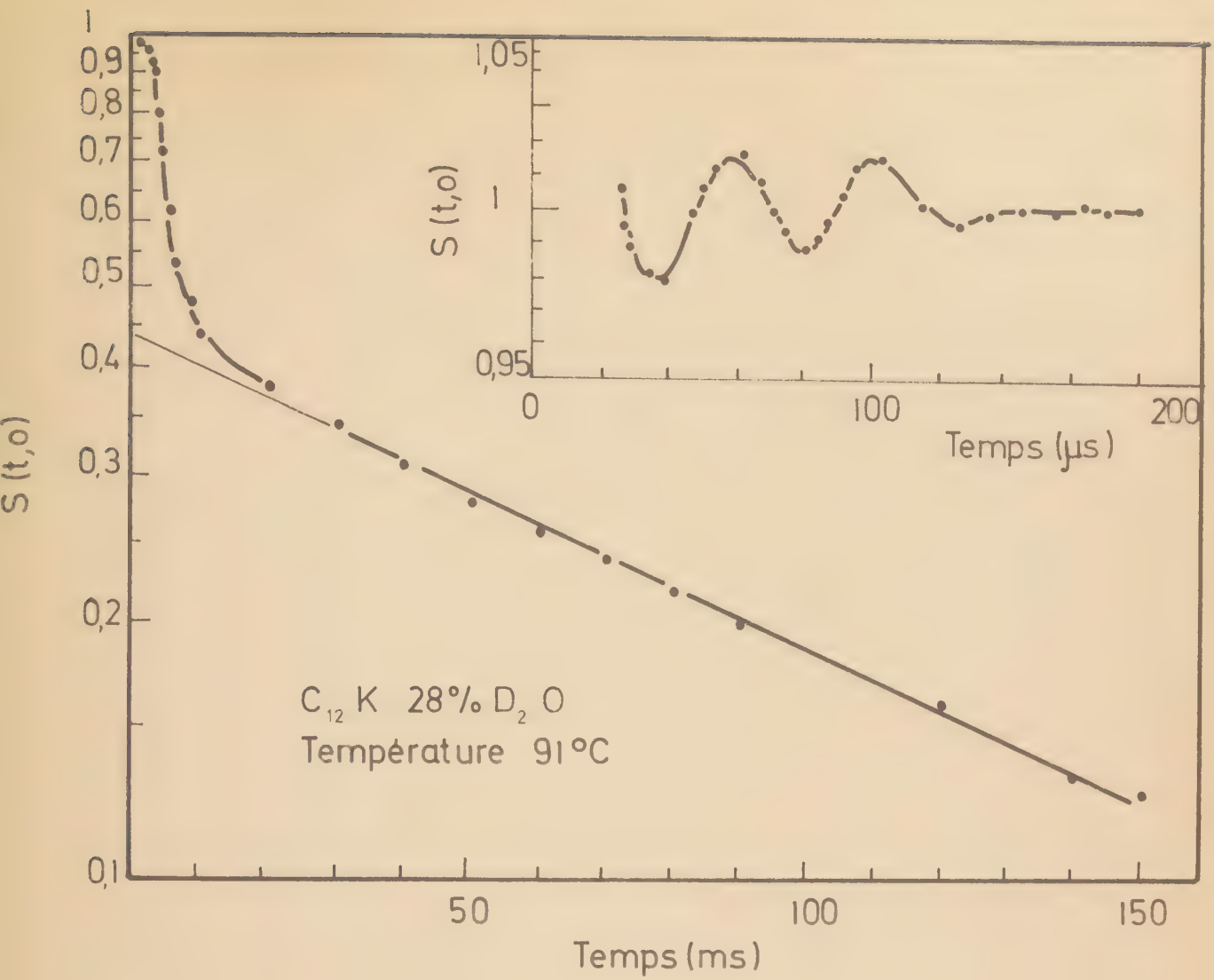


Figure 15 : Comportements au temps courts et longs du point O de la précession libre obtenue après une impulsion de $T_{1\rho}$ (H_1=2,7gauss)

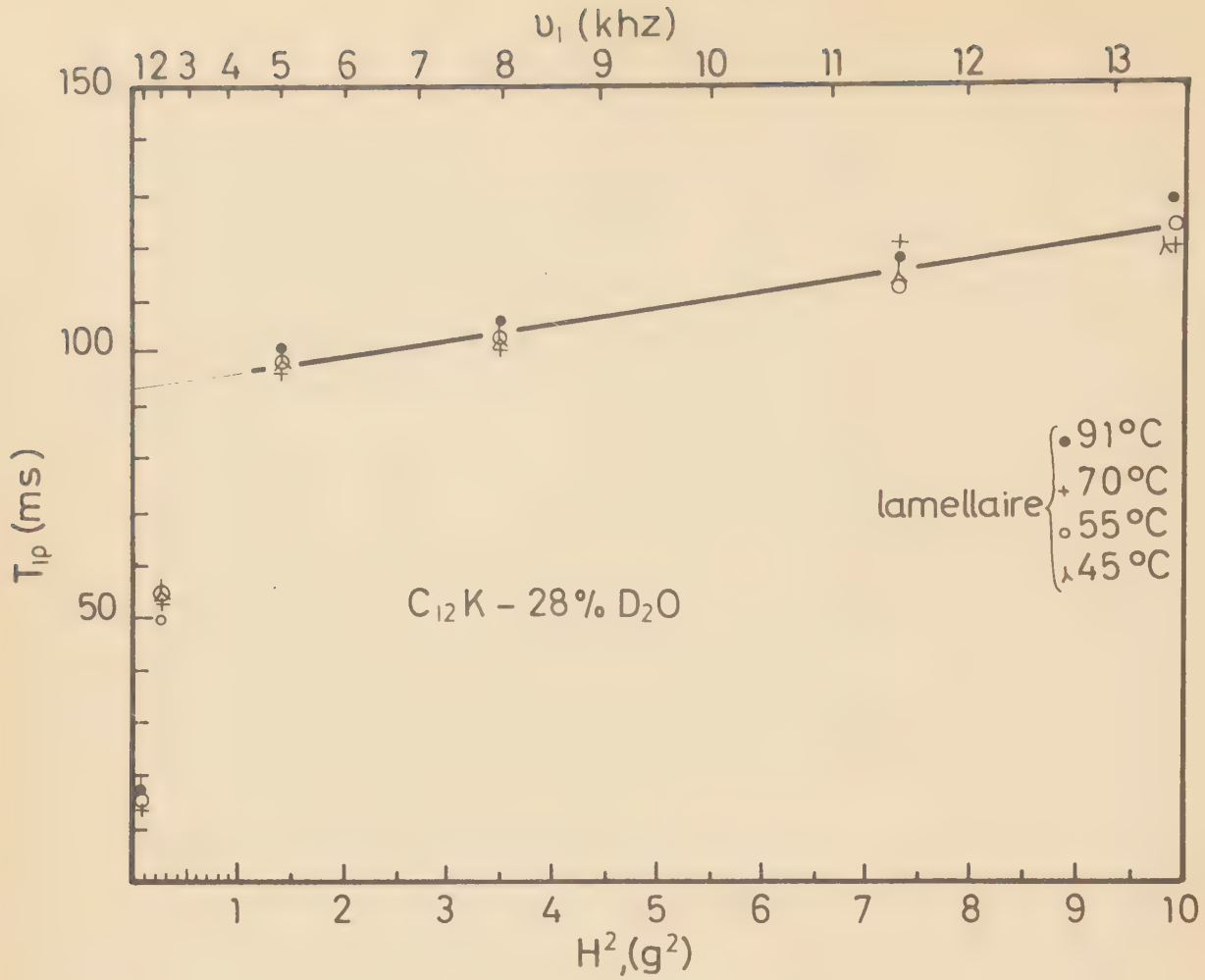


Figure 16

$T_{1\rho}$, mesuré en champ H_1 faible, en fonction de H_1^2
l'échantillon est lamellaire à toute température.

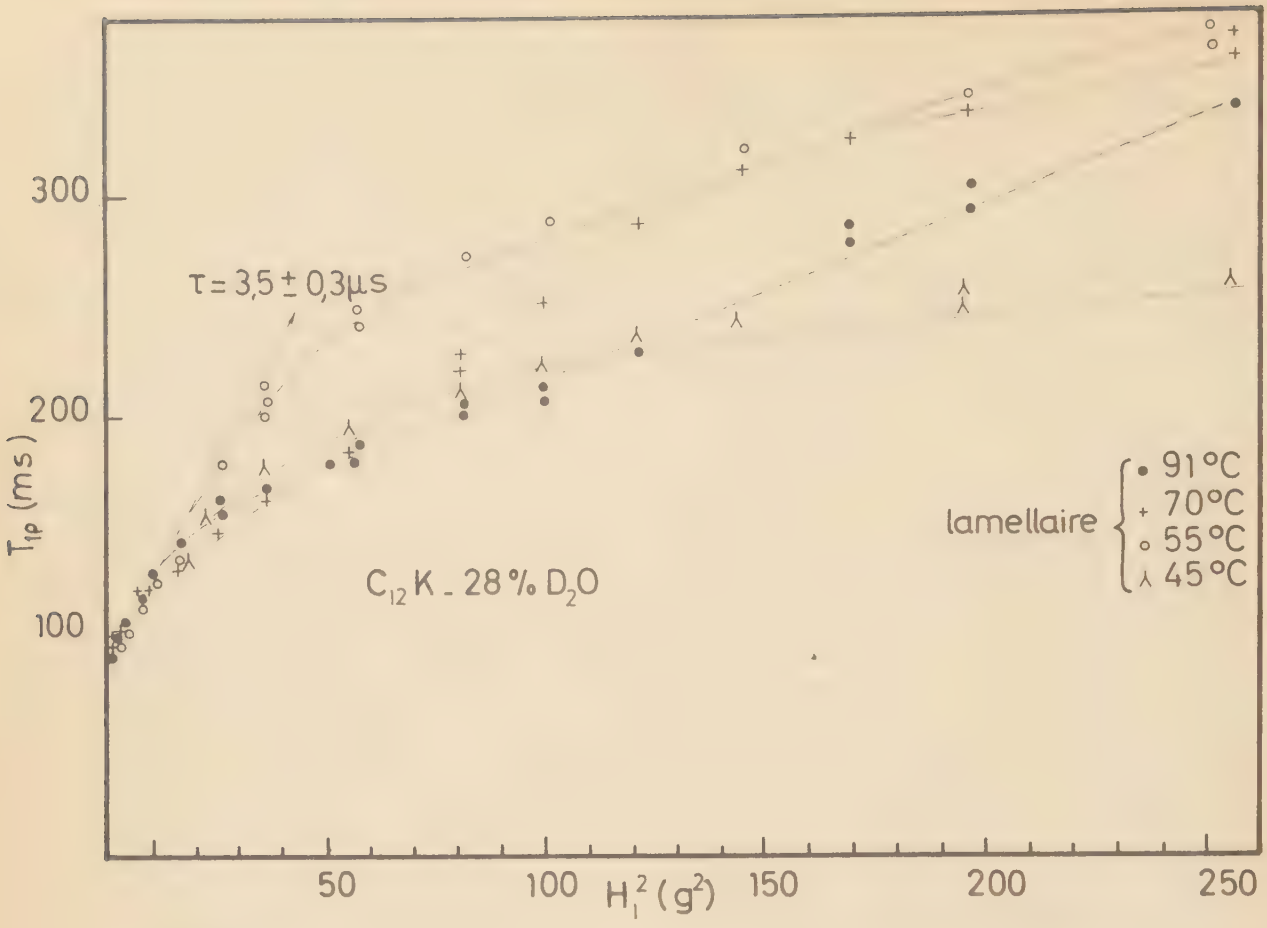


Figure 17

$T_{1\rho}$, mesuré en champ fort $H_1 > 1$ g, en fonction de H_1^2 l'échantillon est lamellaire à toutes températures

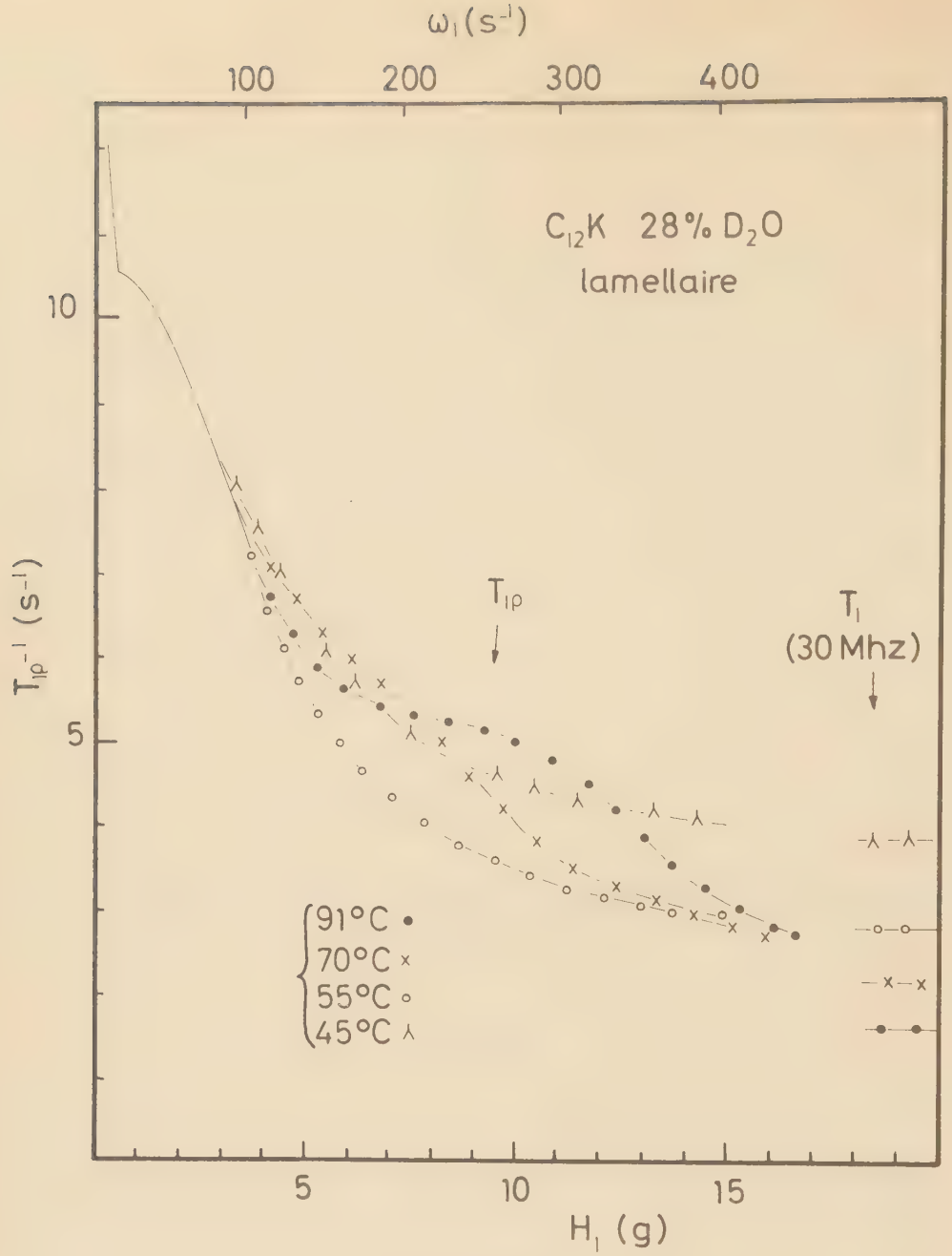


Figure 17'

$T_{1\rho}^{-1}$ en fonction de H_1

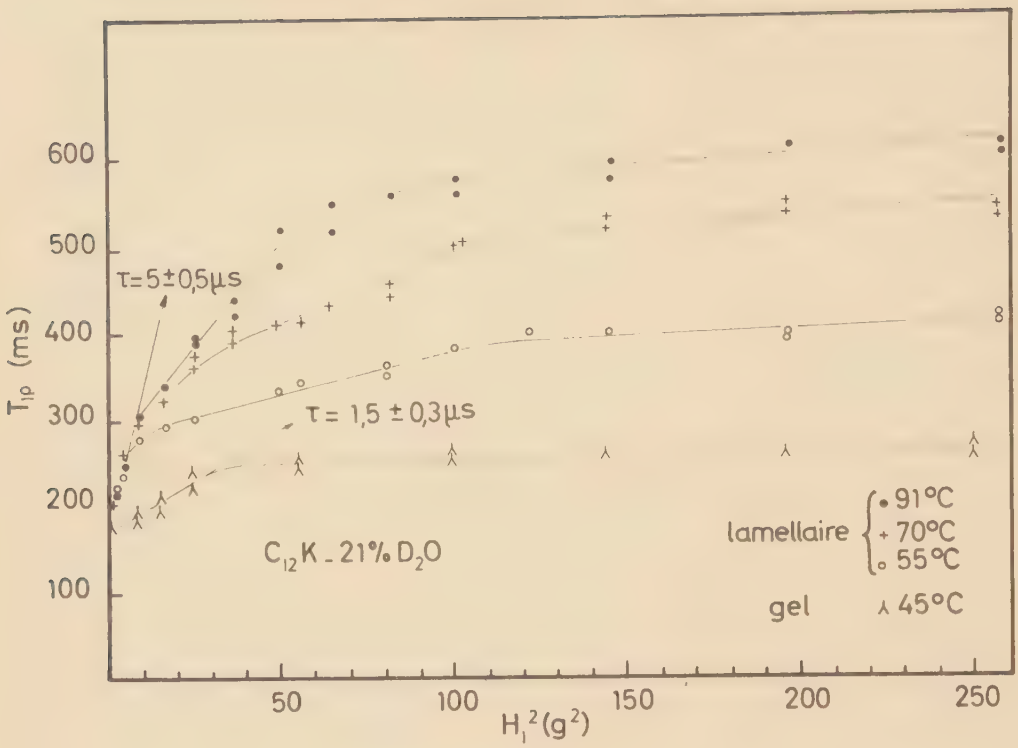


Figure 18

$T_{1\rho}$, mesuré en champ fort $H_1 > 1$ g, en fonction de H_1^2 . La pente à l'origine est indépendante de la température dans la mésophase, elle change en passant au gel.

d'hamiltonien, une nouvelle température de spin doit s'établir sous l'influence des termes dipolaires, elle relaxe ensuite vers la température du réseau en un temps $T_{1\rho}$. Les oscillations observées aux temps courts doivent correspondre aux échanges d'énergie entre hamiltoniens Zeeman dans le trièdre tournant et dipolaire non séculaire. Les $T_{1\rho}$ sont mesurés sur la partie exponentielle de la décroissance. Une analyse précise de la forme de la précession libre $S_{(t\tau)}$ en fonction de t montre que le temps d'établissement de la température de spin dépend seul de τ, $T_{1\rho}$ est indépendant de τ. Nous reviendrons plus tard sur ces deux points. Les valeurs de $T_{1\rho}$ sont rapportées, pour les champs H_1 faibles sur la figure 16, pour les champs H_1 forts et différents échantillons sur les figures 17, 17' et 18. En haut champ les valeurs de $T_{1\rho}$ tendent vers celles de T_1 mesurées à haute fréquence. Les mouvements rapides, responsables de la relaxation à haute fréquence, sont supplantés à basse fréquence par des mouvements lents plus efficaces. Nous utilisons surtout la représentation $T_{1\rho} = f(\omega_1^2)$, en effet quand un seul mouvement à fonction de corrélation exponentielle est présent elle s'écrit :

$$T_{1\rho} = \frac{4\tau}{\Delta m_2}\,\omega_1^2 + \frac{1}{\Delta m_2 \tau}$$

d'où on peut extraire τ indépendamment de l'interaction modulée Δm_2. Plusieurs mouvements lents sont présents puisque ces diagrammes ne sont pas linéaires.

3.3. Mesures de T_D

Le signal dipolaire recueilli après une séquence de Jeener (chap. R.M.N. III) présente deux caractéristiques intéressantes :

- sa forme (figure 19) dépend de la position τ de la seconde impulsion dans la précession libre mais elle est indépendante de t à τ constant
- sa décroissance (figure 20) n'est pas analysable suivant une seule exponentielle, on peut au moins extraire deux temps de décroissance, la valeur du plus court est comparable à celle du $T_{1\rho}$ le plus court mesuré en $H_1 > 1$ gauss (figure 17).

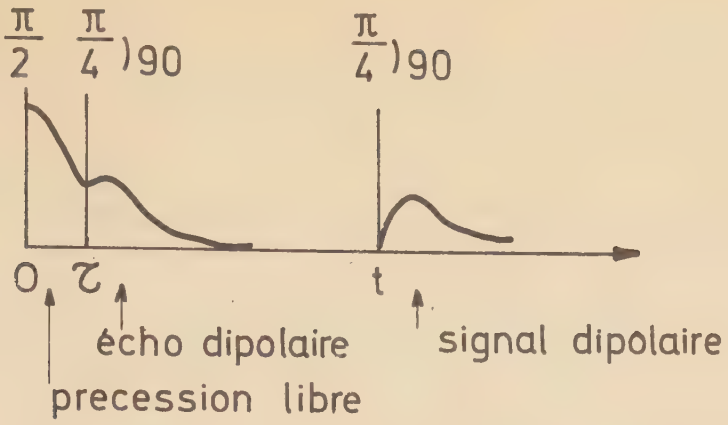
3.4. Discussion

Quelques considérations qualitatives sont utiles pour comprendre la nature du système observé, il s'agit en effet de savoir si le système est homogène (tous les protons sont identiques) ou inhomogène (on peut considérer plusieurs systèmes faiblement couplés). La forme du signal dipolaire ne dépend que de τ, temps séparant les deux impulsions de préparation et est indépendante de t, instant d'observation. Si les systèmes dipolaires étaient fortement couplés, l'énergie dipolaire créée dans un de ces systèmes se répartirait parmi les autres et le signal dipolaire devrait être le même quelque soit τ. On a donc affaire à un ensemble de systèmes faiblement couplés, le temps de mélange étant certainement supérieur aux temps de relaxation dipolaire T_D. Ceci justifie l'hypothèse b) du modèle proposé (chap. Chaînes I,2) et permet de comprendre d'autres faits expérimentaux :

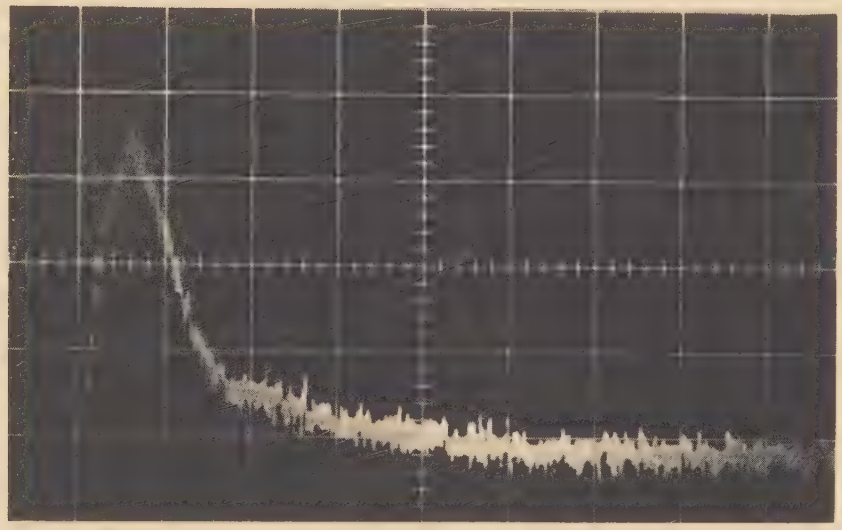
- le caractère non exponentiel de T_D, chaque système dipolaire relaxe dans son propre champ local (la mesure de T_D est analogue à une mesure de $T_{1\rho}$ dans un champ H_1 de l'ordre du champ local mais pour laquelle on ne considérerait que la relaxation de l'hamiltonien dipolaire)
- le caractère non exponentiel de T_1, les températures de spin des systèmes évoluent indépendamment vers la température du réseau ; cependant plusieurs mouvements de τ_c différents, agissant sur un système unique peuvent aussi donner un tel comportement (ceci vaut aussi pour le $T_{1\rho}$, nous ne pouvons l'observer car nos mesures portent sur moins d'une décade).

Dans les savons cristallins[39] la relaxation T_1 est due à la diffusion de l'énergie Zeeman vers les CH_3 de bout de chaîne, dans ce cas le système est homogène. Il est facile d'extrapoler ce mécanisme dans la zone où nous travaillons et de voir qu'il ne peut donner qu'une relaxation plus lente que celle observée. Tous ces faits sont cohérents et viennent donc soutenir l'hypothèse de groupes CH_2 faiblement couplés.

a) Séquence de Jeener



b) Signaux dipolaires recueillis à t = 5 ms pour



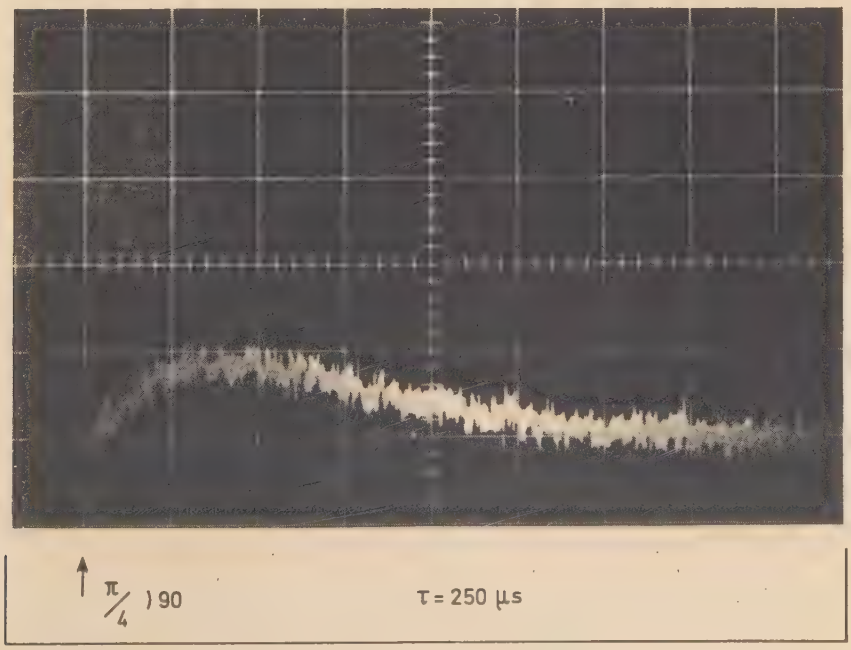


Figure 19 : Séquence de Jeener et signaux dipolaires recueillis à t = 5 ms pour τ = 50 et 250 µs.

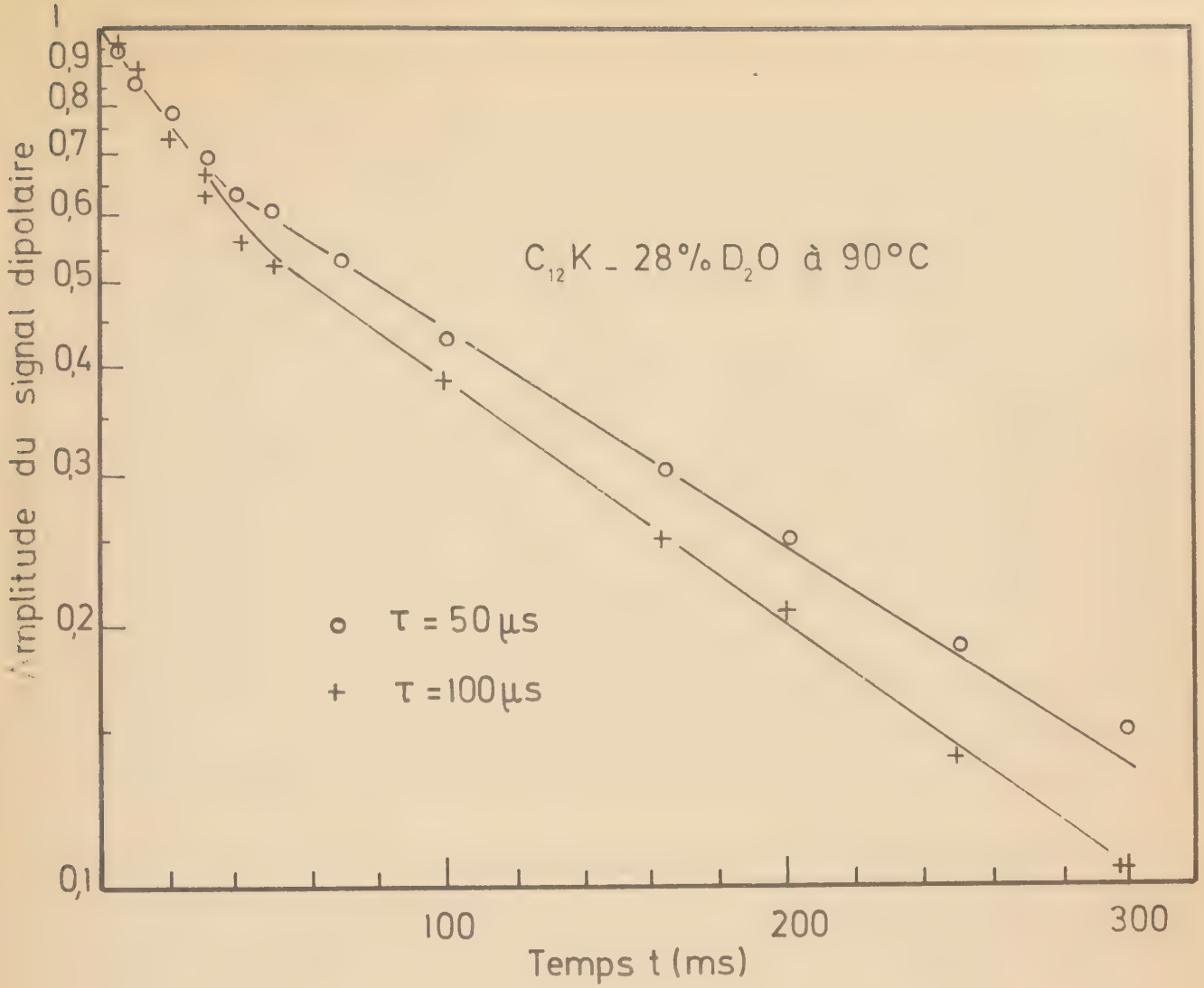


Figure 20 : Amplitude du maximum du signal dipolaire en fonction du temps t, pour deux temps τ, 50 et 100 µs.

Les courbes T_1 et $T_{1\rho}$ en fonction de la fréquence montrent à l'évidence l'existence d'une large distribution de temps de corrélation. Nous pouvons distinguer des mouvements rapides ($\tau \lesssim 10^{-9}$ s) responsables de la relaxation à haute fréquence et des mouvements lents ($\tau \sim 10^{-6}$ s) responsables de la relaxation à basse fréquence[40]. Ceci peut être interprété dans le cadre du modèle proposé en définissant bien les limitations à apporter dans la recherche d'un accord modèle-expérience. En effet, nous ne mesurons pas directement des densités spectrales mais des vitesses de relaxation et la méconnaissance de l'interaction modulée rend difficile l'établissement de relations précises mouvements-relaxation. Le domaine basse fréquence ($T_{1\rho}$ en H_1 < 1 gauss) est très particulier : le mouvement très lent détecté en $T_{1\rho}$ (figure 16) est invisible en T_D (figure 20). Nous ne tirons pas de conclusion immédiate de ce fait : dans ce domaine la relaxation $T_{1\rho}$ se fait dans un champ de l'ordre de grandeur des champs locaux et son interprétation n'est pas claire.

Dans le domaine moyenne fréquence ($T_{1\rho}$ en H_1 > 1 gauss) il y a accord entre les mesures de T_D et celle de $T_{1\rho}$ en champ faible, l'interaction modulée est dipolaire. Les modes lents du modèle peuvent être responsables de cette relaxation, on a vu que le temps de corrélation du mode τ_p s'écrit :

$$\tau_p^{-1} = W(q^2 + 4 \sin^2 \frac{2p+1}{2N+1} \frac{\pi}{2})^{-1}$$

Pour les modes très lents q^2 est prépondérant et $\tau_p^{-1} \sim W q^2$, W et q ayant des variations contraires en température on peut espérer une compensation qui expliquerait l'indépendance en température des pentes à l'origine des courbes $T_{1\rho} = f(\omega_1^2)$ des figures 17 et 18. Les termes de déformations à long temps de corrélation sont des modes à grande longueur d'onde que l'on peut assimiler à des balancements de la chaîne ; de tels modes ne peuvent exister indépendamment des mouvements des molécules voisines. Ce sont certainement des mouvements collectifs, leur rapidité doit augmenter avec la rigidité du milieu ; ceci se manifeste sans doute lors du passage lamellaire-gel (figure 18). Pour les autres modes, le terme en $\sin^2$ est prépondérant et chaque τ_p varie en

température comme la fréquence microscopique de saut W. (On peut comprendre les déformations en température des courbes $T_1 = f(\omega_1^2)$ en les décomposant, grossièrement, en droites, chacune de ces droites étant la fonction $T_{1\rho} = f(\omega_1^2)$ propre à un mouvement à 1 temps de corrélation thermiquement activé ; cette décomposition n'est qu'indicative, nous ne pouvons pas l'utiliser de façon quantitative). Dans le domaine haute fréquence (T_1) les modes rapides ne sont pas seuls responsables de la relaxation, nous verrons plus loin que la diffusion translationnelle des molécules intervient en modulant une partie de l'interaction intermoléculaire.

II. MOBILITE DANS LES AUTRES PHASES

1) Phase cubique

La décroissance de la précession libre est beaucoup plus lente que dans la lamellaire, quelques millisecondes après l'impulsion elle est déformée par l'inhomogénéité du champ magnétique extérieur. Les raies R.M.N. sont suffisamment fines pour permettre l'observation de spectres R.M.N. haute résolution[41], ce qui peut sembler paradoxal dans cette phase extrêmement visqueuse. Il n'est pas possible d'obtenir d'écho dipolaire dans cette phase, ce qui signifie que les interactions dipolaires résiduelles caractéristiques de la phase lamellaire sont totalement moyennées. Dans la phase cubique, les protons des chaînes paraffiniques ont donc un comportement "liquide" au sens de la R.M.N. Les méthodes classiques d'enveloppes d'échos pour la mesure de T_2 sont utilisables sans restriction. On constate que l'amplitude d'un écho donné dépend fortement de la présence d'un gradient de champ. Ce fait est caractéristique d'un déphasage supplémentaire des spins introduit par la diffusion moléculaire entre régions de champs différents pendant une mesure (chap. R.M.N. III).

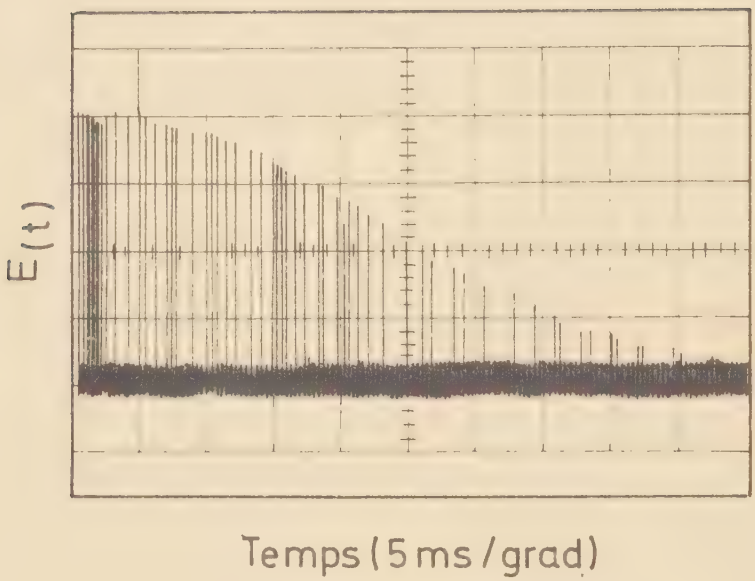


Figure 21 : Enveloppe d'écho $E_{(t)}$, à 30 MHz, obtenue avec un gradient de champ extérieur pour un échantillon $C_{12}K$ - 38% D_2O en phase cubique à 90°C.

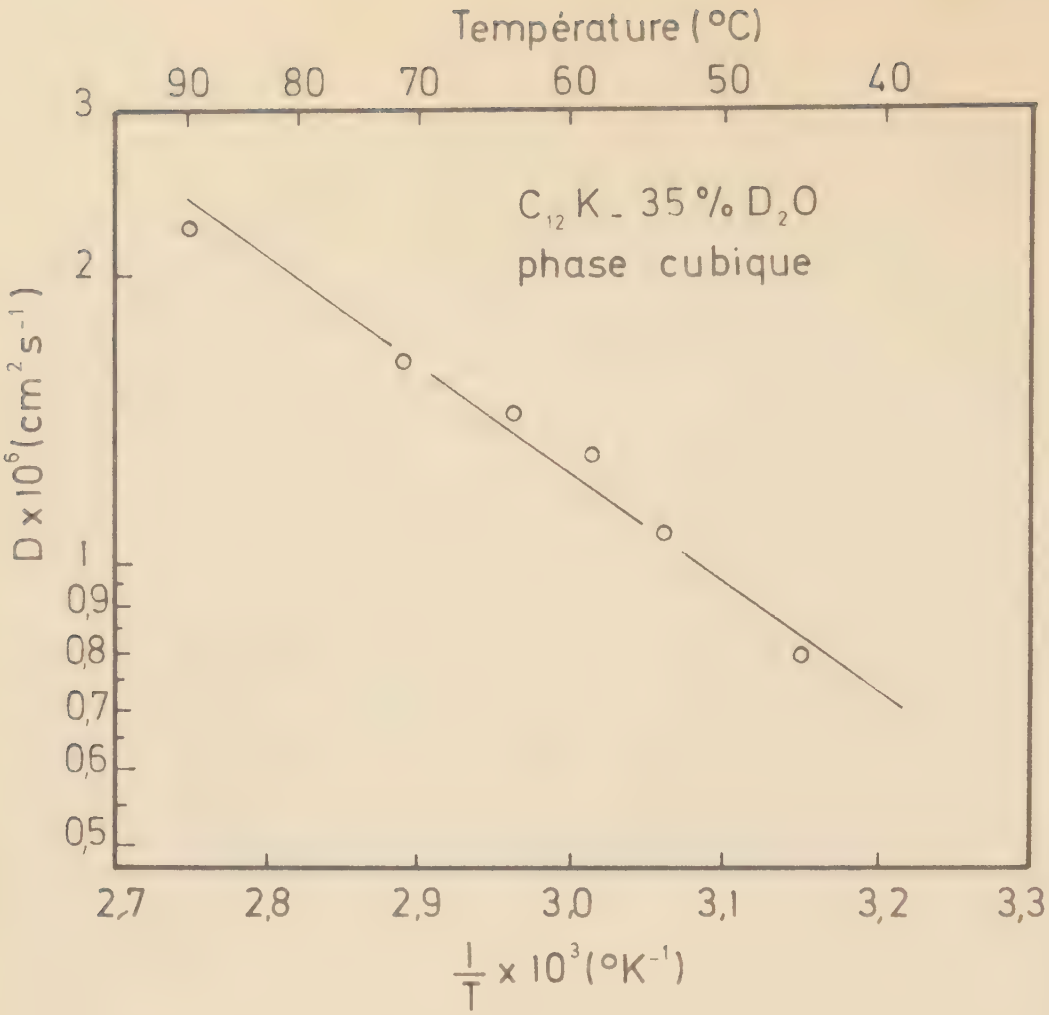


Figure 22 : Variation du coefficient de diffusion D des chaines paraffiniques en fonction de la température pour un échantillon en phase cubique.

1.1. Diffusion

En champ homogène l'enveloppe d'écho est en $e^{-\frac{t}{T_2}}$, en présence d'un gradient de champ G, l'enveloppe d'écho prend la forme $e^{-\frac{D\gamma^2G^2t^3}{12}}$ représentée sur la figure 21. Les valeurs des coefficients de diffusion D sont rapportées sur la figure 22. Cette diffusion permet de comprendre le caractère "liquide" de cette phase. Dans la phase lamellaire cette diffusion est fortement anisotrope, elle s'effectue dans un plan et ne peut donc affecter que partiellement les interactions dipolaires intermoléculaires, restant sans effet sur les intramoléculaires. Dans la phase cubique elle s'effectue dans un milieu paraffinique isotrope (figure 2'), toutes les interactions dipolaires intra ou intermoléculaires sont donc affectées par ce mouvement. De plus, sur le plan de la relaxation, si la diffusion est plus rapide que certains modes de déformation, ces derniers seront inefficaces car ils n'auront plus d'interaction à moduler. Un calcul d'ordre de grandeur permet de voir qu'il doit en être ainsi :

le temps τ_d et la longueur ℓ d'un saut de diffusion sont reliés par $\ell^2 \simeq 2D\tau_d$

ici $\ell^2 \sim S'$ soit 40 $\mathring{A}^2$ et $D \sim 2.10^{-6}$ $cm^2\ s^{-1}$, il s'ensuit que $\tau_d \sim 10^{-9}$ s.

Mais il s'agit du saut élémentaire, local, ne modulant que l'intermoléculaire, on peut considérer que l'intramoléculaire est modulé lorsque la molécule s'est déplacée sur une distance caractéristique de la dimension des éléments de structure soit $L \sim 20$ $\mathring{A}$ et le temps τ_D pour un tel déplacement est de l'ordre de 10^{-8} s. La diffusion à l'échelle d'un élément de structure peut donc être plus rapide que certains modes de déformation tels qu'ils sont mesurés en phase lamellaire.

Il est déjà possible de prévoir certains résultats de relaxation à condition de supposer, comme nous venons de le faire que le comportement local (déformations, diffusion) dépend peu de la structure de la phase (ceci semble assez justifié puisque les

variations de la surface par tête polaire ne présentent pas de discontinuité, figure 3). En phase cubique on peut donc penser que la relaxation est due aux modes rapides et à la diffusion locale aux fréquences > 10 Mhz, à la diffusion à l'échelle d'un élément de structure aux fréquences < à 10 Mhz.

1.2. Relaxation

Les résultats rapportés sur la figure 23 sont comparés, pour les T_1, à ceux de la phase lamellaire. On voit que les T_1 à 60 Mhz sont identiques, la relaxation haute fréquence est la même dans les deux phases. L'écart apparaît à 30 Mhz, il est flagrant à 10 Mhz et en $T_{1\rho}$ où la vitesse de relaxation est pratiquement constante entre 8 khz (H_1 = 2 gauss) et 10 Mhz, dans cette zone un seul mouvement rapide est donc responsable de la relaxation. Ces faits corroborent bien l'interprétation précédente quant au rôle de la diffusion à l'échelle des éléments de structure.De ces courbes, par soustraction des vitesses de relaxation,on peut extraire la contribution de la diffusion, son temps caractéristique $\tau_D \sim 10^{-8}$ s à 90°C et son énergie d'activation $\Delta E \sim 0{,}25$ eV.

Les valeurs de T_2, sur la figure 24, sont très inférieures à celles de $T_{1\rho}$, elles trahissent l'existence d'un mouvement très lent. Ces mesures ne sont pas parfaitement reproductibles, elles dépendent du cycle thermique subi par l'échantillon, nous proposons de les relier à des effets de taille de grains ou de densité de défauts.

1.3. Effets de tailles de grains ou de défauts

Nous avons pu systématiser le comportement de T_2 de la façon suivante :

- en fonction du cycle thermique et pour des températures de mesures supérieures à 70°C T_2, ainsi que $T_{1\rho}$ en H_1 < 2 gauss, varient suivant que l'on arrive directement du gel (conduite A) ou que l'on chauffe à une température > 90°C avant de revenir à la température de mesure (conduite B).

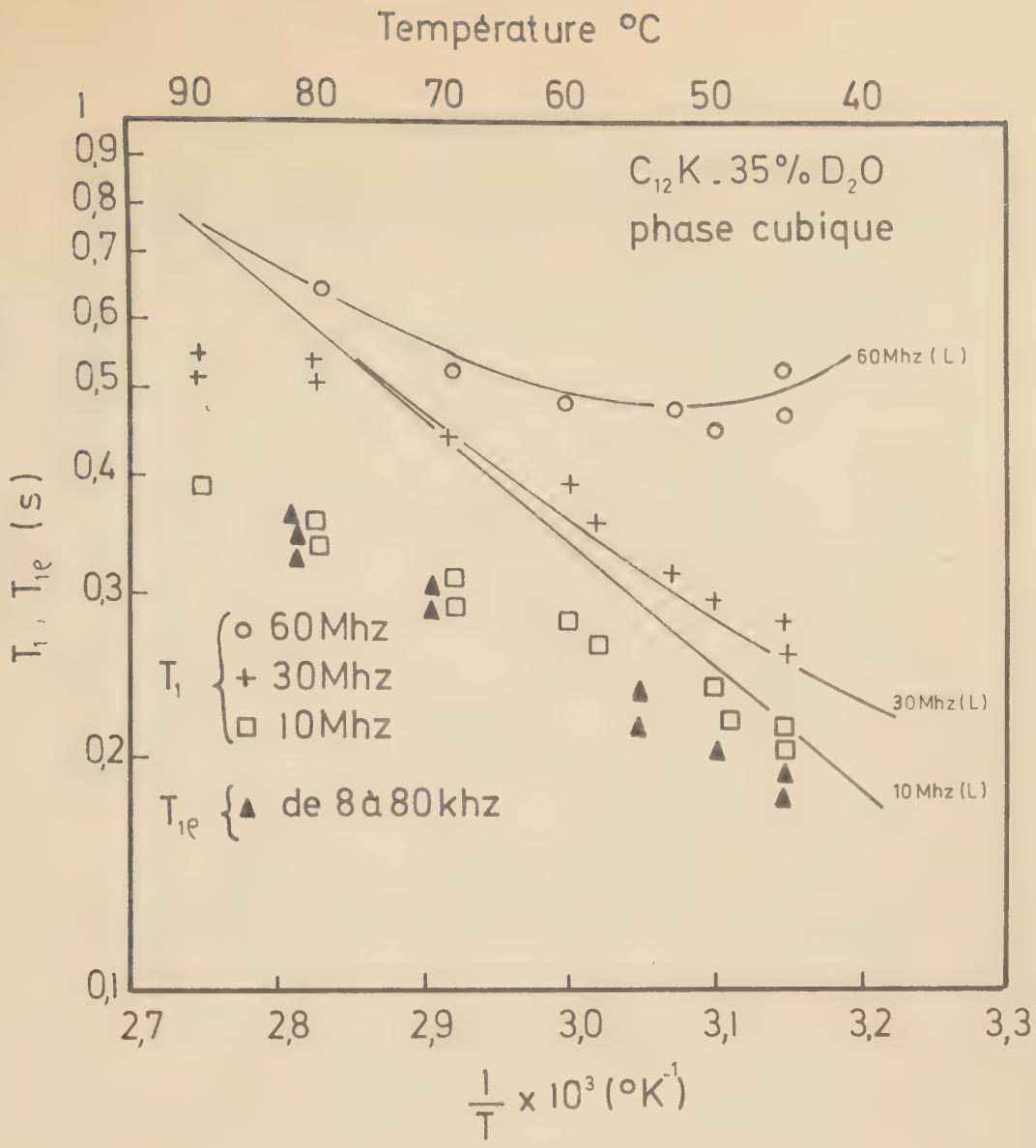


Figure 23 : Valeurs de T_1 et $T_{1\rho}$ pour un échantillon cubique à différentes fréquences. Les courbes représentent les variations des T_1 à 10, 30 et 60 MHz en phase lamellaire (L).

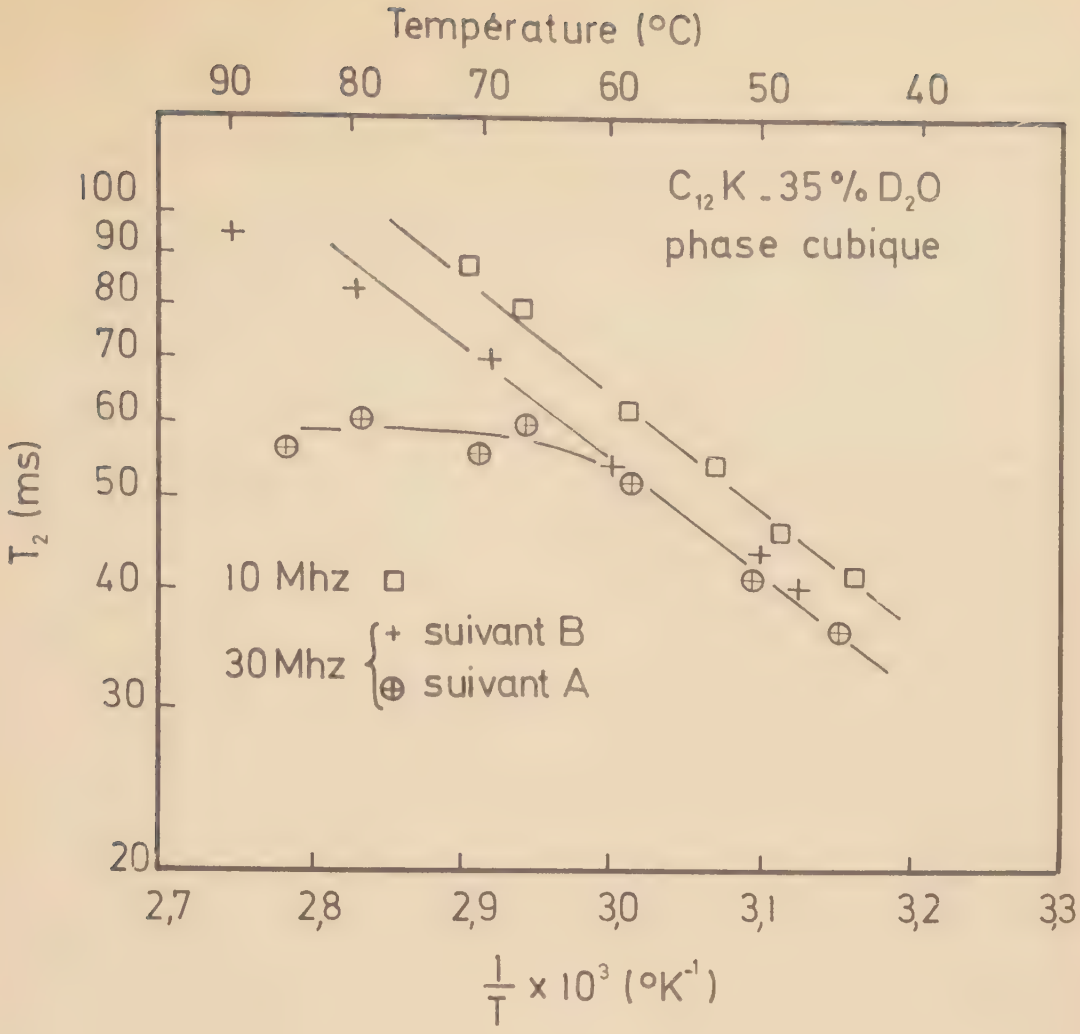


Figure 24

Valeurs de T_2 obtenues pour un échantillon cubique à 10 et 30 Mhz.

A/on chauffe directement à partir du gel
B/on passe d'abord par un chauffage à une température supérieure à 90°C.

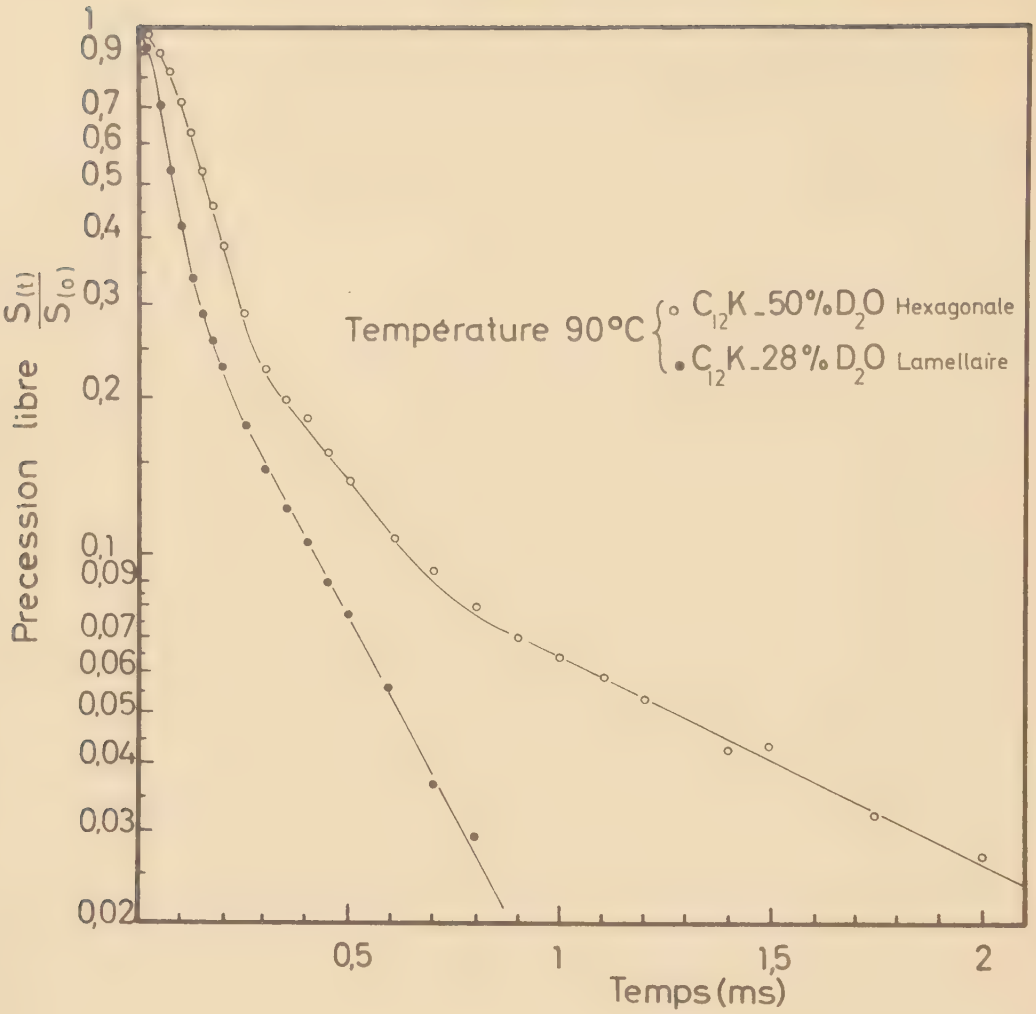


Figure 25

Précessions libres des protons paraffiniques
en phases lamellaire et hexagonale.

- en fonction du champ extérieur H_o, T_2 est légèrement plus grand à 2,5 Kg (10 Mhz) qu'à 7 Kgauss (30 Mhz). Les mesures sont alors reproductibles.

La molécule diffuse dans des inhomogénéités magnétiques, son parcours est influencé par les hétérogénéités de structure (joints de grain, défauts), si les densités de ces hétérogénéités dépendent du cycle thermique on peut trouver des mécanismes de relaxation dépendant à la fois de H_o et du cyle. Ces mécanismes pourraient rendre compte de la relaxation $T_{1\rho}$ en $H_1 < 1$ gauss rencontrée en phase lamellaire, le temps caractéristique du mouvement serait alors $\gtrsim 10^{-3}$ s ce qui est compatible avec une diffusion ($D = 2.10^{-6}$ cm^2 s^{-1}) dans des grains de diamètre de l'ordre du micron [8].

2) Phase hexagonale

L'existence de la diffusion moléculaire, introduite dans le paragraphe précédent, est parfaitement confirmée pour les mesures en phase hexagonale.

2.1. Précession libre

Le test de l'écho dipolaire montre, comme en phase lamellaire, la prépondérance des interactions dipolaires résiduelles. Les précessions libres en phases lamellaire et hexagonale sont comparées sur la figure 25, la décroissance est plus lente en phase hexagonale. Elle s'analyse en trois parties : une gaussienne, une lorentzienne, et une courte décroissance intermédiaire absente en phase lamellaire. Les "seconds moments" et constantes de temps des termes gaussien et lorentzien sont comparés sur le tableau suivant :

	"m_2" gauss^2	"T_2" µs
lamellaire	0,57	270
hexagonale	0,14	1120

(Nous rappelons que "m_2" et "T_2" n'ont pas leur signification physique habituelle, ce sont des paramètres permettant de décrire simplement les précessions libres). Les décroissances sont environ 4 fois plus lentes en phase hexagonale qu'en phase lamellaire, les seconds moments sont 4 fois plus faibles. Les interactions dipolaires résiduelles en phase hexagonale sont donc 2 fois plus faibles que celles de la lamellaire, c'est exactement l'effet attendu d'une diffusion rapide sur un cylindre (chap. R.M.N. II). Comme en phase lamellaire les constantes de temps des décroissances sont indépendantes de la température, seules varient leurs importances relatives.

2.2. Relaxation

Pour des fréquences de mesure supérieures à la fréquence de diffusion dans un élément de structure, la relaxation sera dominée par les modes rapides de déformation et la diffusion à l'échelle locale. Pour des fréquences inférieures, les modes lents de déformation ne moduleront plus que la moitié des interactions dipolaires intramoléculaires, l'autre moitié étant prise par la diffusion à l'échelle d'un élément de structure. On s'attend donc, à basse fréquence à voir agir concurremment modes de déformation et diffusion. Les résultats sont rapportés sur les figures 26 et 27. Les mesures de T_1 (à 10, 30, 60 Mhz) sont très proches de celles effectuées en phase lamellaire, l'énergie d'activation étant légèrement plus faible. Les mesures de $T_{1\rho}$ sont marquées par une forte contribution de la diffusion (dépendance en température). Seule la pente à l'origine rappelle le comportement de $T_{1\rho}$ en phase lamellaire ; le temps de corrélation lié à cette région est $\sim 4.10^{-6}$, le même que celui mesuré en phase lamellaire, il est aussi pratiquement indépendant de la température.

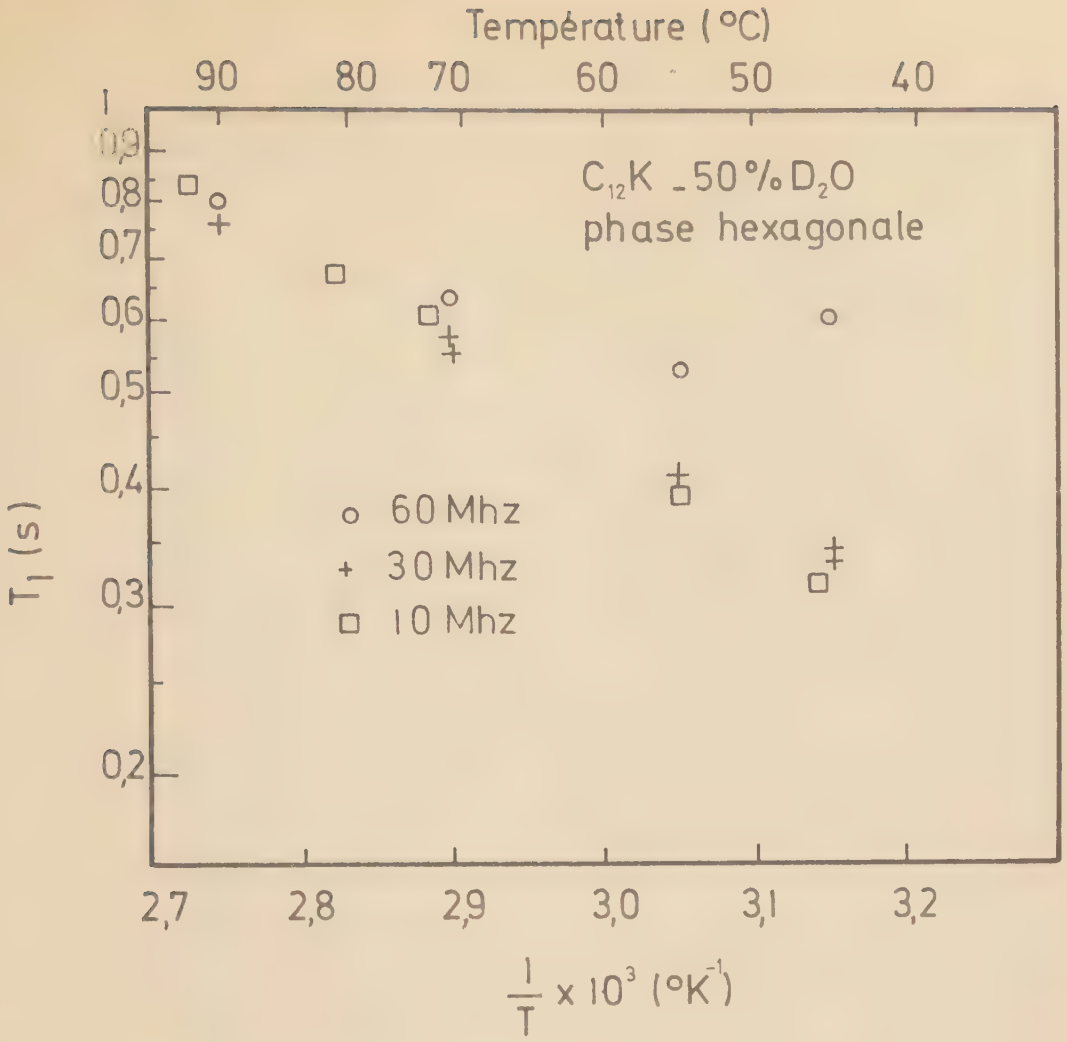


Figure 26

Temps de relaxation T_1 en fonction de l'inverse de la température. L'échantillon $C_{12}K$- 50% D_2O est en phase hexagonale dans toute la gamme de température.

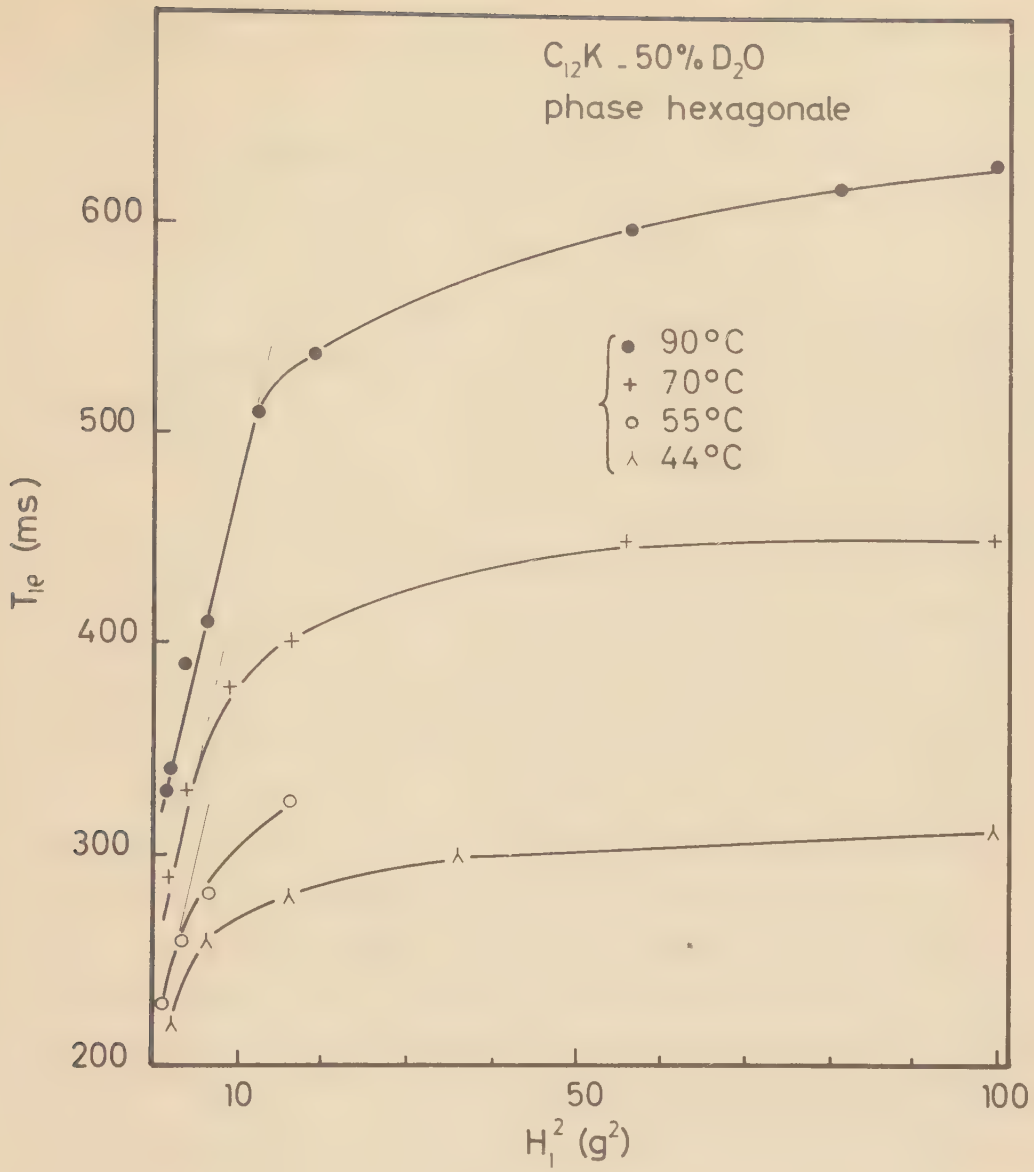


Figure 27

$T_{1\rho}$ en fonction de H_1^2 . L'échantillon $C_{12}K$ - 50% D_2O est en phase hexagonale à toutes températures

III. CONCLUSION

En utilisant les caractéristiques géométriques des structures de chaque mésophase nous avons pu distinguer différents mouvements dans le milieu paraffinique.

La structure lamellaire a favorisé l'étude des mouvements internes d'une chaîne. Une forte réduction de la largeur de raie R.M.N. est observée à la transition gel-mésophase lamellaire. Les chaînes, rigides dans le gel, se déforment dans la phase lamellaire. Par suite de l'existence d'un interface eau-milieu paraffinique les réorientations ne peuvent être isotropes et ces déformations conformationnelles ne moyennent pas totalement les interactions dipolaires. La raie R.M.N. conserve un caractère dipolaire. Un modèle simple a été développé, reposant sur l'analyse en modes des sauts conformationnels d'une chaîne isolée, fixée à une extrémité, libre à l'autre, il rend compte qualitativement de la forme de raie. Il prévoit aussi l'existence d'une distribution de temps de corrélation, chaque mode p étant caractérisé par son temps de vie τ_p. Le comportement non exponentiel des fonctions de corrélation, mesurées par relaxation nucléaire, peut donc s'interpréter dans le cadre de ce modèle. La distribution de τ_p s'étend de quelques 10^{-6} s à 10^{-8} s. Le comportement particulier du terme le plus lent suggère que les déformations à grande longueur d'onde de chaînes voisines sont corrélées.

La structure cubique permet de mettre en évidence le rôle de la diffusion translationnelle des molécules dans les éléments de structure. Ce mouvement moyenne totalement le dipolaire résiduel laissé par les déformations des chaînes (ce qui n'était pas possible dans la structure plane de la phase lamellaire). Le temps de saut microscopique est $\tau_d \sim 10^{-9}$ s avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,25 eV. Les effets de cette diffusion se manifestent dans tout le domaine de fréquence étudié :

- aux fréquences > 10 Mhz, la relaxation est assurée par la diffusion locale ($\tau_d \sim 10^{-9}$ s) et par les modes rapides de déformation

- aux fréquences $\lesssim$ 10 Mhz, la relaxation est assurée par la diffusion à l'échelle des éléments de structure ($\tau_D \sim 10^{-8}$ s) dans la phase cubique, mais elle est inopérante en phase lamellaire où elle ne masque plus les effets des modes lents de déformation
- aux fréquences très basses < 5 khz, la diffusion à l'échelle d'un grain monocristallin pourrait être le mouvement très lent ($\tau \gtrsim 10^{-3}$ s) responsable de la relaxation.

Dans la structure hexagonale la diffusion dans les cylindres ne moyenne que la moitié des interactions dipolaires résiduelles, il en résulte une situation intermédiaire où l'on peut retrouver simultanément les effets de déformations des chaînes et ceux de la diffusion. Les études dans cette phase permettent de vérifier que le comportement local d'une chaîne paraffinique reste qualitativement le même en passant des phases lamellaire et cubique à la phase hexagonale.

COMPORTEMENT DE L'EAU

La structure de l'eau qui sépare les doubles couches lipidiques, c'est-à-dire son degré de mobilité, ses liaisons avec les têtes polaires, le rôle des ions éventuellement présents, pose des problèmes qui peuvent être abordés par la R.M.N. Dans une telle étude, remplacer H_2O par D_2O permet, par la R.M.N. des deutérons, de sonder l'environnement électrique de la molécule d'eau (chap. R.M.N. II).

I. RELATIONS EAU-TÊTES POLAIRES

L'observation du spectre R.M.N. permet d'obtenir des informations qualitatives quant à l'influence des têtes polaires sur la structuration et le mouvement des molécules d'eau. Une interprétation plus quantitative sera développée après l'exposé des mesures de relaxation nucléaire.

1) Spectres obtenus dans les mésophases

1.1. Spectres H_2O

De la comparaison des spectres d'échantillons $C_{12}K$-D_2O et $C_{12}K$-H_2O on peut extraire le signal des protons de H_2O. Les raies ne présentent pas de structure due au couplage dipolaire entre les deux protons. Ceci indique que les molécules d'eau ne sont pas rigidement fixées aux têtes polaires par liaisons H comme c'est le cas dans certains hydrates cristallins[42]. La rotation d'une molécule doit donc être suffisamment rapide et isotrope pour moyenner totalement ce couplage dipolaire[43].

1.2. Spectres D_2O en phases lamellaire et hexagonale[44]

Les spectres des deutérons sont plus complexes, figure 28. Nous les avons analysés, pour les phases lamellaire et hexagonale,

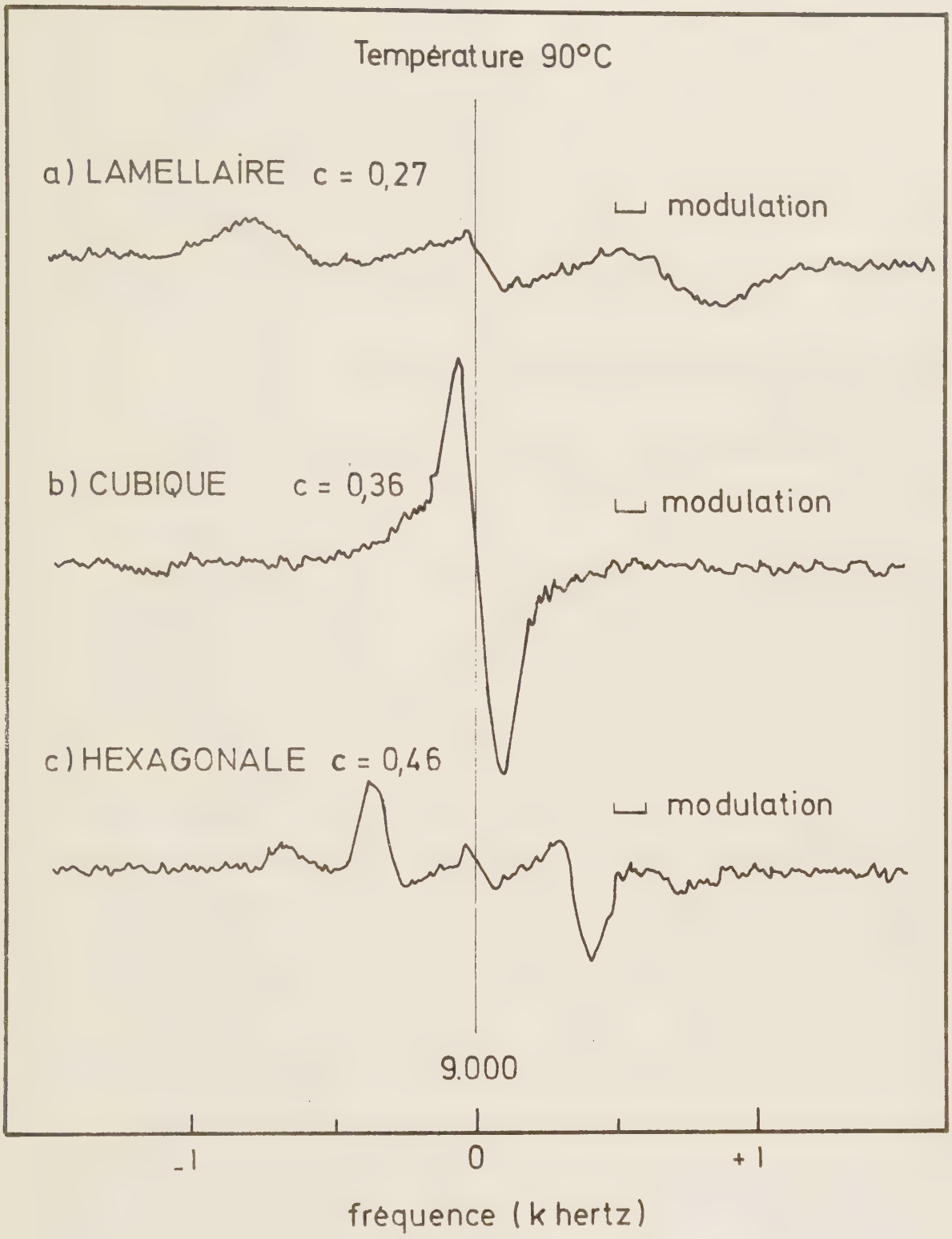


Figure 28

Dérivées des spectres de résonance du deutéron enregistrées dans les phases lamellaires a) cubique b) hexagonale c) à 90°C.
La puissance radiofréquence choisie permet l'observation simultanée de toutes les raies.

en la superposition de deux signaux : un spectre de poudre important, une raie centrale moins intense. Le doublet provient des deutérons de molécules d'eau identiques en moyenne soumis à un gradient de champ électrique moyen non nul. La raie centrale provient de deutérons soumis à un gradient moyen nul. On distingue donc dans ces phases deux types de molécules d'eau. Une limite intérieure du temps d'échange peut être donnée :

$$\tau_{ech.} > (\frac{1}{2} \text{ largeur du spectre})^{-1} \text{ soit } \tau > 10^{-4} \text{ s}$$

Ces deux types d'eau ont des temps de relaxation différents ainsi que le montrent qualitativement les études de saturation[24] sur la figure 29.

Ces premiers résultats suggèrent que l'eau sans structure quadrupolaire est une eau en rotation isotrope rapide car les couplages quadrupolaires dûs aux liaisons O-D... sont totalement moyennés. Elle se trouve dans des régions où les effets des gradients de champ dûs aux ions carboxyls et métalliques sont nuls, c'est-à-dire loin des têtes polaires. Inversement l'eau à l'origine des doublets doit être proche des têtes polaires et subir ce que nous appellerons des "effets de surface locaux" : la surface des têtes peut, d'une part empêcher les rotations autour de certains axes, d'autre part être le lieu d'effets électriques dûs à la répartition des cations métalliques dans son voisinage.

1.3. Spectres D_2O en phase cubique[44]

La raie unique de la phase cubique se comprend aisément si on considère l'étude en saturation de sa dérivée, figure 29. En comparant les courbes a) (lamellaire) et b) (cubique) on retrouve dans la cubique les deux familles de spins à temps de relaxation différents. Les deux types d'eau sont donc aussi présents dans la phase cubique. Ce fait est confirmé par les spectres R.M.N. obtenus, en condition de passage moyen[45], dans cette phase. Sur la figure 30 le signal enregistré est la superposition de deux "passages en M". La disparition de la structure quadrupolaire signifie que les effets d'anisotropie induits par les surfaces

de têtes polaires sont totalement moyennés lors du passage dans la phase cubique. Ce type d'effet a été rencontré pour les chaînes paraffiniques (chap. précédent). Il tient aux propriétés géométriques des surfaces dans la structure cubique, dans un volume suffisamment grand. Toutes les orientations de la normale à la surface sont également représentées. Sur une telle surface toute diffusion rapide, à l'échelle des éléments de structure, moyenne totalement les effets de surface. Nous pouvons donner une limite supérieure au temps de diffusion.

$$\tau_D < (\text{couplage quadrupolaire résiduel de la lamellaire})^{-1}$$
$$\text{soit } \tau_D < 6 \times 10^{-5} \text{ s.}$$

1.4. Diffusion

Cette diffusion de l'eau soumise aux effets de surface existe évidemment dans les trois phases. Il faut distinguer deux effets. La diffusion à courte distance (sauts élémentaires) fait une moyenne entre des effets locaux, il en résulte un gradient de champ moyen d'axe normal à la surface. La diffusion à l'échelle des dimensions des éléments de structure (nombreux sauts successifs) fait intervenir des effets liés à la géométrie des surfaces. Dans un même grain monocristallin, l'angle de l'axe du gradient moyen avec le champ externe (chap. R.M.N. II):

- n'est pas modulé par le déplacement sur un plan, dans la phase lamellaire nous mesurons le couplage quadrupolaire résiduel moyen dû aux effets de surface locaux
- est modulé de façon isotrope dans la structure cubique, le couplage mesuré est nul
- est partiellement modulé par le déplacement sur les cylindres de la phase hexagonale, l'effet de réduction sur le couplage mesuré doit être d'un facteur 2, ce rapport est observé si on compare les couplages pour deux échantillons situés de part et d'autre de la phase cubique.

De l'observation directe des spectres nous avons donc extrait : l'existence de deux types d'eau, l'existence d'interactions entre

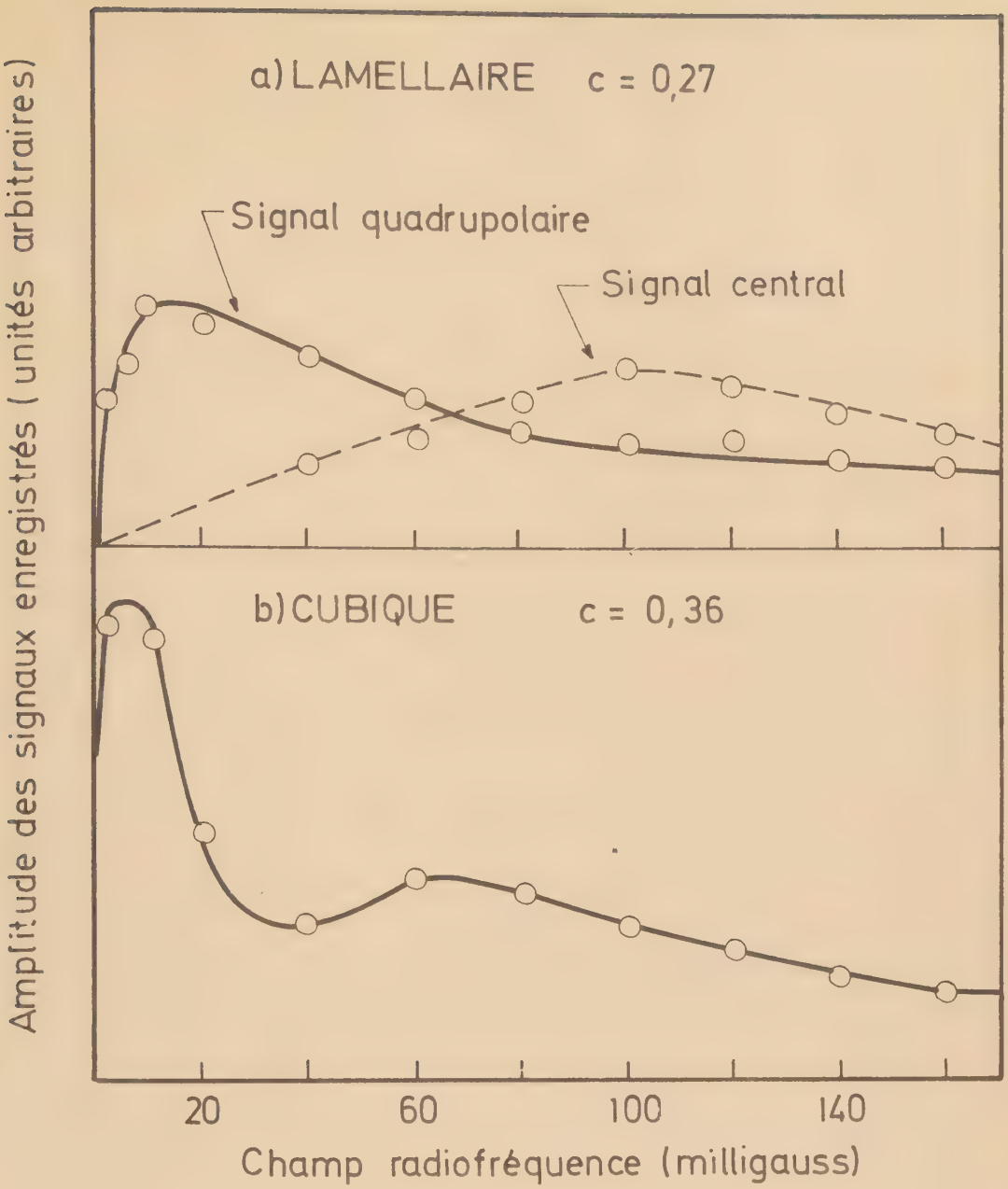


Figure 29

Variation, en fonction de l'intensité du champ radio-fréquence, de l'amplitude des pics de résonance des deutérons dans les phases lamellaires a) et cubiques b) à 90°C.

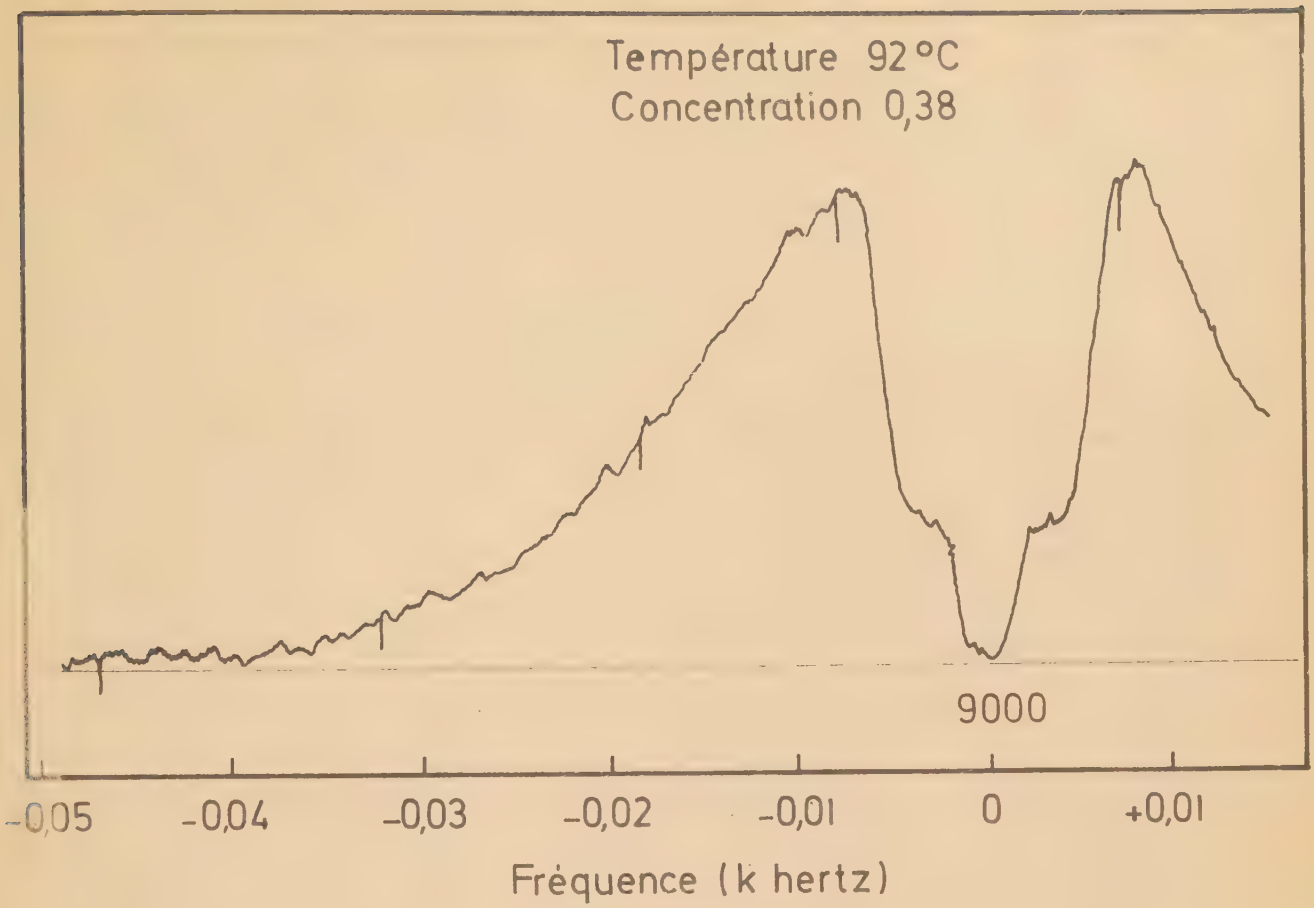


Figure 30

Spectre des deutérons obtenu avec les conditions de passage moyen dans un échantillon en phase cubique. L'enregistrement est la superposition de deux passages en "M".

certaines molécules d'eau et les têtes polaires, la diffusion translationnelle de ces molécules sur la surface de têtes polaires. Nous revenons immédiatement plus en détail sur les deux premiers points.

2) Effets de surface locaux (annexe II)

Dans le cas d'un savon cationique différents phénomènes sont à considérer :

- L'eau est structurée par suite de l'interaction des moments dipolaires avec les structures électroniques des liaisons d'une tête non ionisée. Un tel effet est difficile à étudier quantitativement.

- Les molécules d'eau se fixent directement sur les têtes polaires par liaison H, ou solvatation des ions carboxyls quand les têtes polaires sont ionisées. Les faibles interactions quadrupolaires mesurées (quelques khz) comparées aux 210 kh d'une eau fixée par liaison H suggère, soit un mouvement faiblement anisotrope, soit un échange rapide avec des zones d'interactions faibles. Par contre les valeurs mesurées sont en bon accord avec celles obtenues en considérant des effets de solvatation (annexe II.3).

- Les molécules d'eau sont dans une zone où la répartition des charges crée un gradient de champ électrique. Nous avons cherché si un calcul (type Poisson Boltzmann) de répartition de charges ponctuelles positives entre deux plaques négatives pouvait rendre compte des mesures (annexe II.4). Les couplages sont trop faibles ($\frac{e^2qQ}{h} \sim 1{,}2$ khz) pour que cet effet puisse intervenir seul. Un modèle continu n'est en fait pas très réaliste, son intérêt est de montrer que les charges positives restent au voisinage immédiat des plaques négatives (épaisseur de la couche positive ~ 1 Å pour des distances entre plaques allant jusqu'à 10 Å). Cet effet a été observé par l'élargissement de la raie R.M.N. d'ions métalliques dans des systèmes analogues[46].

Pour aller plus loin il serait nécessaire de passer à des modèles plus réalistes de double couche[47] prenant en compte la

taille des ions et le comportement microscopique local de l'eau au contact des ions. Le soutien expérimental est trop faible pour se permettre de développer de tels modèles. Nous ne pouvons donc que signaler les rôles importants de la solvatation et des liaisons H en remarquant toutefois que les mouvements dans les sphères de solvatation doivent être très ralentis, par rapport au cas des électrolytes dilués, par la proximité des charges positives et négatives. Les différents modes d'interaction peuvent :

- soit exister simultanément et les mouvements de l'eau dans la couche adsorbée moyennent leurs effets
- soit se succéder en fonction du degré d'ionisation des têtes polaires, à faible nombre de molécules d'eau par molécule de savon la liaison H serait prédominante, ce rapport augmentant la solvatation apparaîtrait. La frontière, imprécise, serait définie par le nombre de molécules d'eau nécessaires pour solvater un ion K^+ ($n \sim 4$). Sur la figure 31 la courbe a) semble soutenir cette dernière hypothèse, en fait la courbe b) obtenue avec un laurate de préparation différente ne présente aucune particularité dans la région n = 4. Nous pensons que les effets de surface doivent être très sensibles à l'état électrochimique du milieu aqueux : le pH de l'eau utilisée, la présence d'acide laurique dans du laurate incomplètement neutralisé (Persson[46]) peuvent fortement modifier la nature des interactions.

Enfin, l'évolution du couplage quadrupolaire avec la température (figure 32) reflète aussi les changements de phase. On retrouve en particulier la transition mésophase gel où la réorganisation du milieu paraffinique est importante[4]. Ceci suggère une relation entre mouvements des chaînes et structure de l'eau.

3) Existence de deux types d'eau

Le calcul de répartition de charges ponctuelles positives entre deux plaques chargées négativement (annexe II.4) distingue trois régions entre les plaques lipidiques :

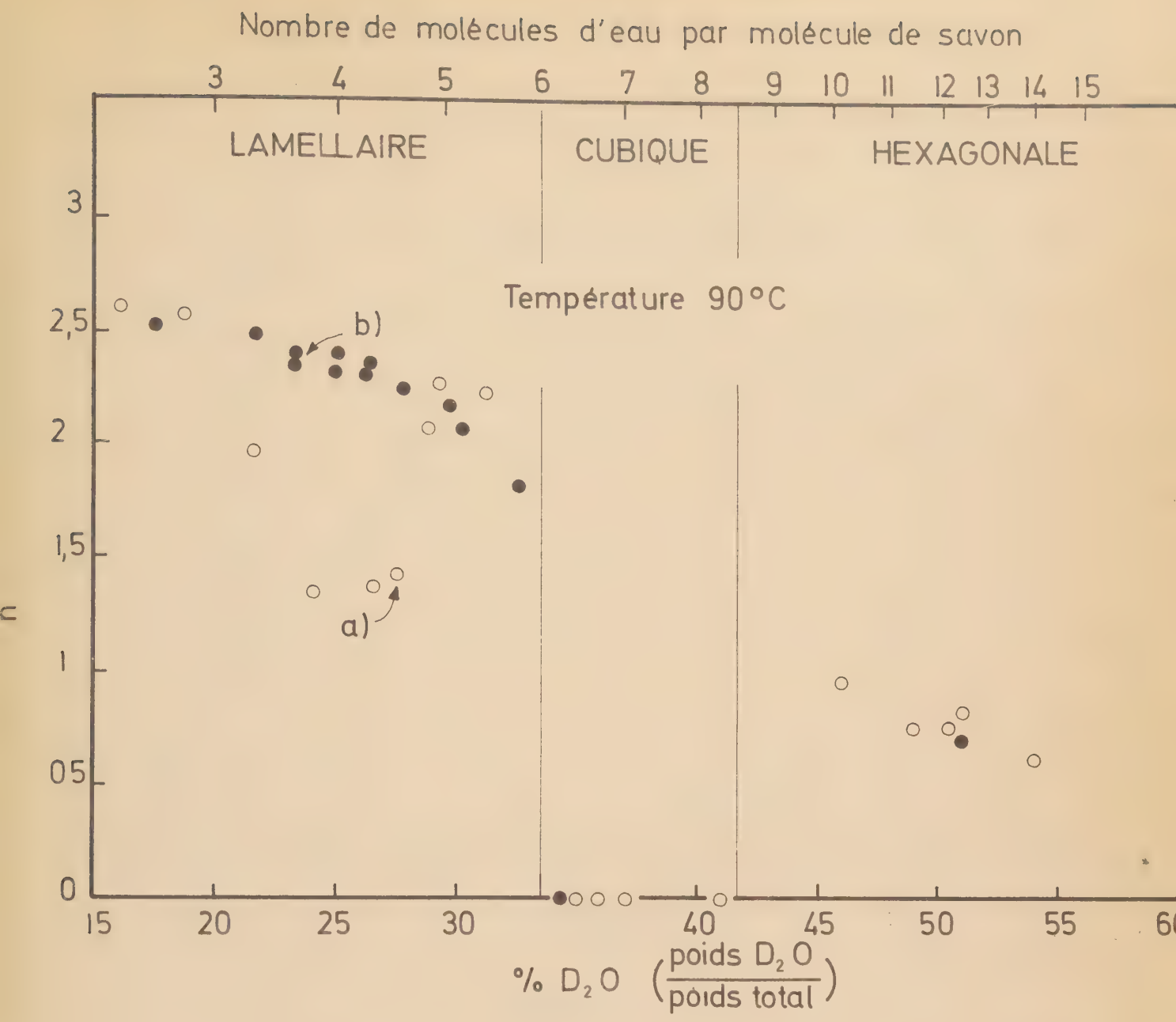


Figure 31

Variation de la constante de couplage quadrupolaire $\frac{e^2qQ}{h}$ du deutéron en fonction de la concentration en eau des mésophases à 90°C. Les ronds a) et les points b) ont été obtenus avec des laurates de potassium d'origines différentes.

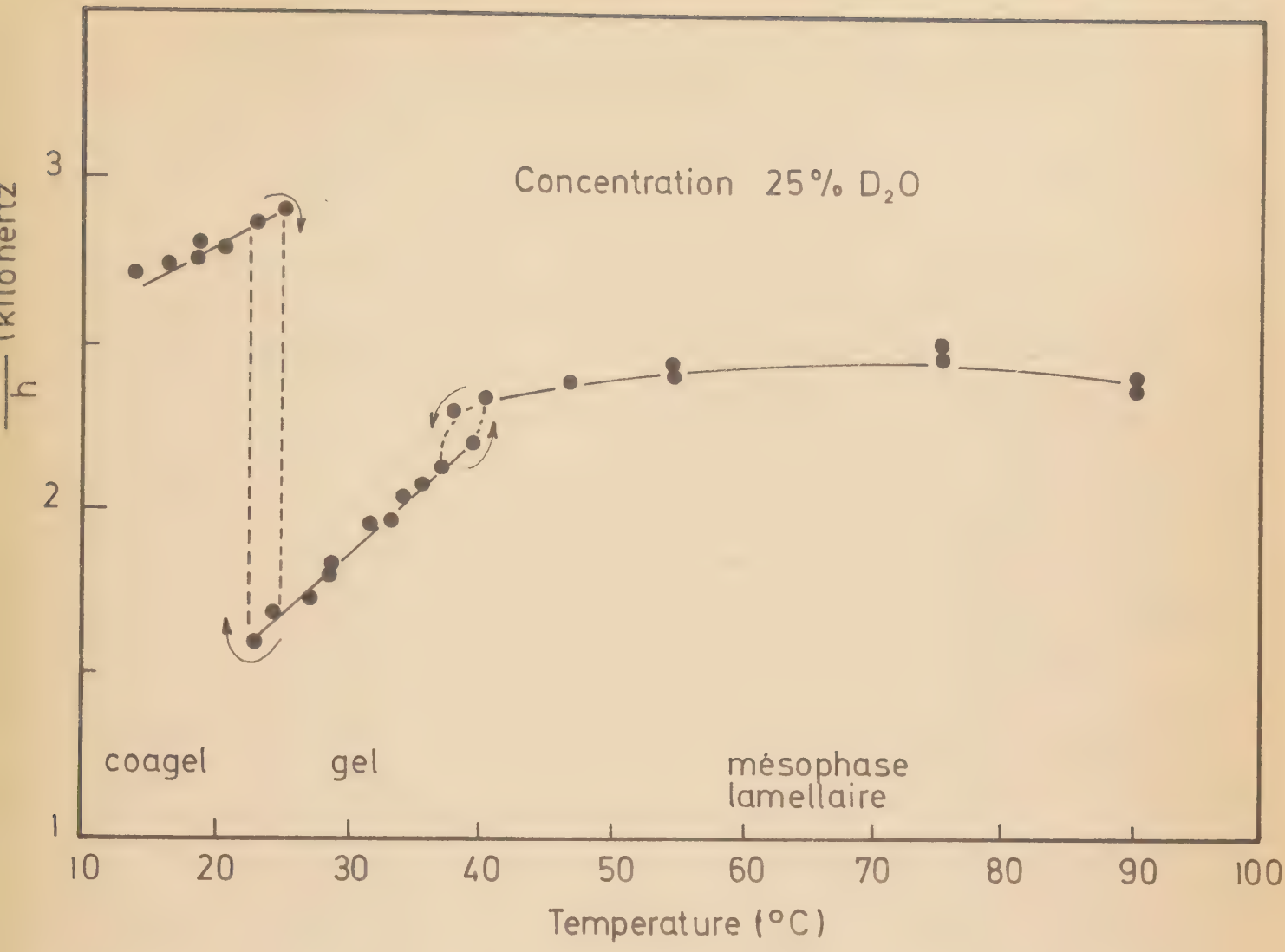


Figure 32

Variation de la constante de couplage quadrupolaire $\frac{e^2qQ}{h}$ des deutérons en fonction de la température avec un échantillon présentant une phase lamellaire pour T > 40°C.

- deux régions identiques, le long de chaque plaque, dans lesquelles sont concentrées les charges positives, les effets de surface y sont intenses
- une région séparant les deux précédentes, vide de charges, les effets de surface y sont négligeables.

La tentation est forte de relier les effets de surface à une adsorption qui ralentirait l'échange de molécules d'eau entre ces régions. En ce cas l'eau des deux couches chargées serait à l'origine du spectre de poudre quadrupolaire, l'eau de la région intermédiaire donnerait le signal central. Cependant, dans la plupart des études analogues faites avec des savons de cations différents, des systèmes anioniques ou non ioniques, seul le spectre de poudre est observé[48], l'existence d'une raie centrale n'est que très rarement mentionnée. Elle est en général assignée à des hétérogénéités de structure (démixtion de deux phases par exemple). Les auteurs, donnant en général la prépondérance à l'adsorption par liaison H, introduisent l'hypothèse d'un échange rapide entre couche adsorbée et couche intermédiaire pour justifier la faible valeur des couplages quadrupolaires.

Dans notre cas la raie centrale existe quelque soit le mode de préparation (chimique et thermique) de l'échantillon, elle est visible aussi bien dans le gel que dans la mésophase (les conditions d'observation R.M.N. doivent être modifiées aux changements de phase). Il se peut donc que dans le cas du laurate de potassium l'échange soit ralenti par suite des capacités d'hydratation de l'ion K^+. Malheureusement, nous ne pouvons pas éliminer la possibilité d'un signal d'eau piégée dans des défauts de structure (joints de grains par exemple). Les mesures d'intensité relative des deux systèmes de raies n'ont pas pour l'instant une précision suffisante et on verra plus loin que l'on ne peut pas davantage définir le signal central à partir des mesures de relaxation nucléaire. Dans ce qui suit nous nous intéresserons donc essentiellement à l'eau du spectre de poudre quadrupolaire dite "adsorbée".

II. COMPORTEMENT DYNAMIQUE

Les mesures des temps de relaxation nucléaire vont permettre d'atteindre les paramètres dynamiques caractéristiques des mouvements du milieu aqueux. Elles ont été faites sur la série d'échantillons notée a) sur la figure 31. Malgré l'existence de deux types d'eau nous mesurons toujours un seul temps de relaxation longitudinale T_1. Le plus souvent un seul temps de relaxation transversale T_2 est accessible, il est relié à l'eau adsorbée. Dans certaines conditions nous pourrons extraire deux T_2 de nos mesures, nous les relierons à chaque type d'eau. Ceci indique que l'échange entre ces deux types d'eau est lent par rapport aux T_2 et rapide par rapport aux T_1, on mesure alors un T_1 moyen[49].

1) Relaxation nucléaire de D_2O

En raison de la distribution des gradients de champ électriques l'élargissement de la raie d'absorption est inhomogène et n'est pas relié à T_2. La décroissance de l'enveloppe d'échos de spins, fortement influencée par les effets quadrupolaires[50], ne peut fournir directement T_2. L'annexe I précise la séquence d'impulsions qu'il faut utiliser, avec des spins I = 1, pour que la décroissance de l'enveloppe d'échos soit uniquement due à la relaxation. Dans cet annexe nous montrons aussi pourquoi le signal central échappe à ce type de mesures dans les phases lamellaire et hexagonale . Par contre dans la phase cubique, où il n'y a pas de modulation de l'enveloppe d'échos obtenue avec $\left[\frac{\pi}{2},\pi\right]$, un signal à T_2 court se manifeste mais il n'est pas sérieusement exploitable. Les résultats des mesures de T_2 et de T_1 sont donnés sur les figures 33, 34 et 34'.

2) Relaxation nucléaire de H_2O

Le spectre de H_2O ne présente pas de structure, on peut mesurer T_2 en utilisant la séquence classique $\left[\frac{\pi}{2},\pi\right]$. Les envelop-

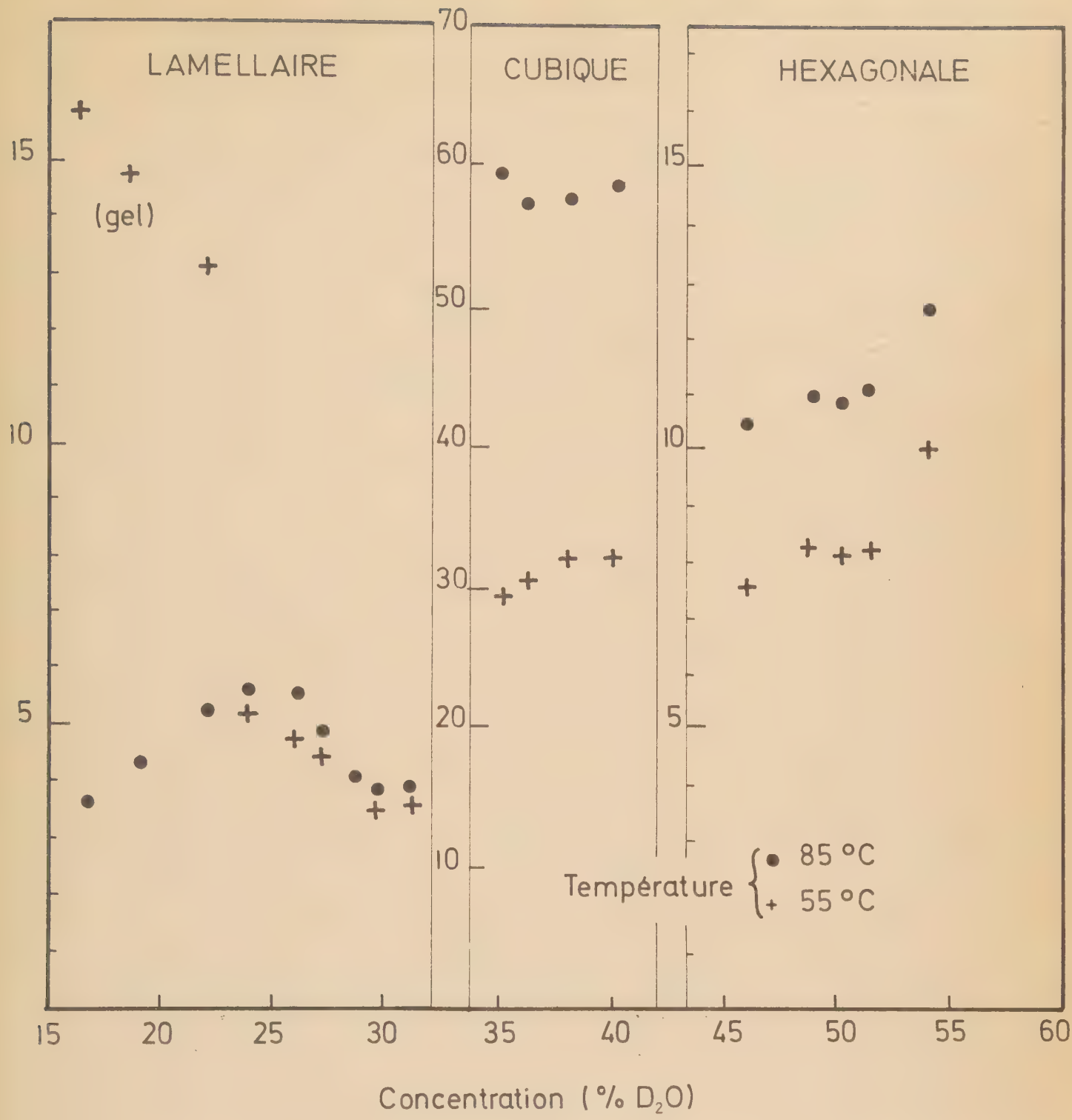


Figure 33 : Variations du temps de relaxation transversale, T_2 , de D_2O "adsorbée" en fonction de la concentration en eau et de la température.

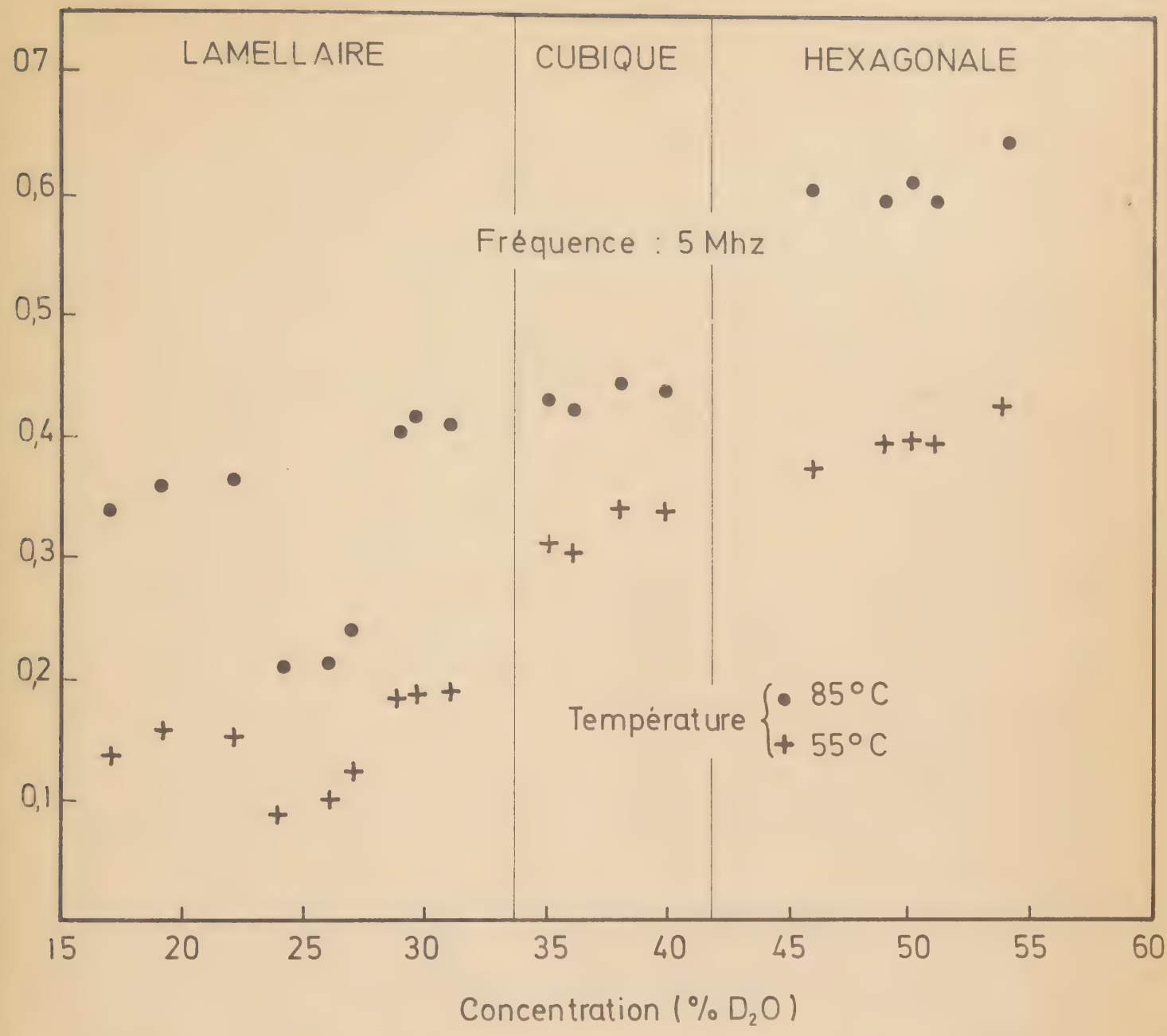


Figure 34 : Variations du temps de relaxation longitudinale, T_1 , de D_2O en fonction de la concentration en eau et de la température.

pes d'échos décroissent en deux temps. Un signal important provient de l'eau "adsorbée", son T_2 long (figure 35) élimine tout mélange avec une décroissance des protons paraffiniques. Le signal plus faible correspond au second type d'eau, son T_2 est très court et n'est reporté sur la figure 35 que lorsque nous sommes sûrs que ce signal n'interfère pas avec celui des chaînes. Quand la température diminue, cette second décroissance se sépare de celle des chaînes qui est indépendante de la température. Ceci semble inidiquer que le T_2 de l'eau non adsorbée augmente quand la température diminue. Cette variation inhabituelle suggère un mécanisme de relaxation par collisions fortes[51]. Nous interprétons ce résultat en disant que les molécules diffusent dans un milieu borné et que les chocs sur les parois, où les gradients sont intenses sont les mécanismes lents les plus efficaces pour la relaxation transversale. L'eau non adsorbée serait donc bien confinée mais cette première étude ne permet pas de trancher entre les deux hypothèses avancées pour expliquer la nature de cette eau.

Les mesures de T_1 sont reportées sur la figure 36.

3) Suggestions pour un comportement dynamique de l'eau adsorbée

Les mesures précédentes se révèleront vite fragmentaires et insuffisantes. Nous nous limiterons à des considérations d'ordres de grandeur.

3.1. D_2O en phase lamellaire

Le T_1 dépend de la fréquence et de la température (figures 34 et 34'). La dépendance en température est typique d'un mouvement rapide par rapport à la fréquence de Larmor ω_o alors que celle en fréquence est typique d'un mouvement lent. Ceci suggère que deux mouvements sont responsables de T_1, on peut à 85°C séparer ces deux contributions :

$$\text{à } 85°C \begin{cases} T_1 \text{ "rapide"} = 0{,}6 \text{ s} \\ T_1 \text{ "lent"} = 1{,}2 \text{ s à } 5 \text{ Mhz} \\ \qquad\quad = 0{,}3 \text{ s à } 2{,}5 \text{ Mhz} \end{cases}$$

Les valeurs du T_1 "rapide" ainsi que l'énergie d'activation du T_1, $\Delta E \sim 0{,}18$ eV, rappellent le comportement du T_1 mesuré dans D_2O libre[52]. Nous proposons donc comme mouvement rapide la rotation des molécules. Elle module les effets quadrupolaires dûs aux liaisons avec un temps caractéristique à 85°C $\tau_r \simeq 10^{-11}$ s. Le mouvement lent serait alors peu dépendant de la température et pourrait être rendu responsable du T_2 qui varie peu en température (figure 33). Si ν_ℓ est l'interaction quadrupolaire modulée par ce mouvement on peut écrire (chap. R.M.N. II)

$$\begin{cases} \left(\frac{1}{T_2}\right)_{lent} = (2\pi)^2 \frac{\nu_\ell^2}{10} \tau_\ell \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_{lent} = \frac{(2\pi)^2}{10} \frac{\nu_\ell^2}{\omega^2 \tau_\ell} \end{cases}$$

Des résultats nous extrayons donc pour le mouvement lent

$$\begin{cases} \nu_\ell \sim 10 \text{ khz} \\ \tau_\ell \sim 0{,}7 \times 10^{-6} \text{ s} \end{cases}$$

La valeur de ν_ℓ est compatible avec la grandeur des effets de surface. Ce mécanisme lent peut aussi rendre compte des variations inverses de T_2 et T_1 en fonction des couplages quadrupolaires résiduels (comparer les figures 21, 33 et 34). Quand les couplages résiduels diminuent on peut penser que les effets de surface se relâchent donc τ_ℓ diminue et ν_ℓ (modulé) augmente, ce qui entraîne des variations opposées de T_2 et T_1.
Par son temps de corrélation et sa faible énergie d'activation ce mouvement lent est proche du mouvement lent rencontré, en $T_{1\rho}$ en $H_1 > 1$ gauss, dans l'étude des chaînes.

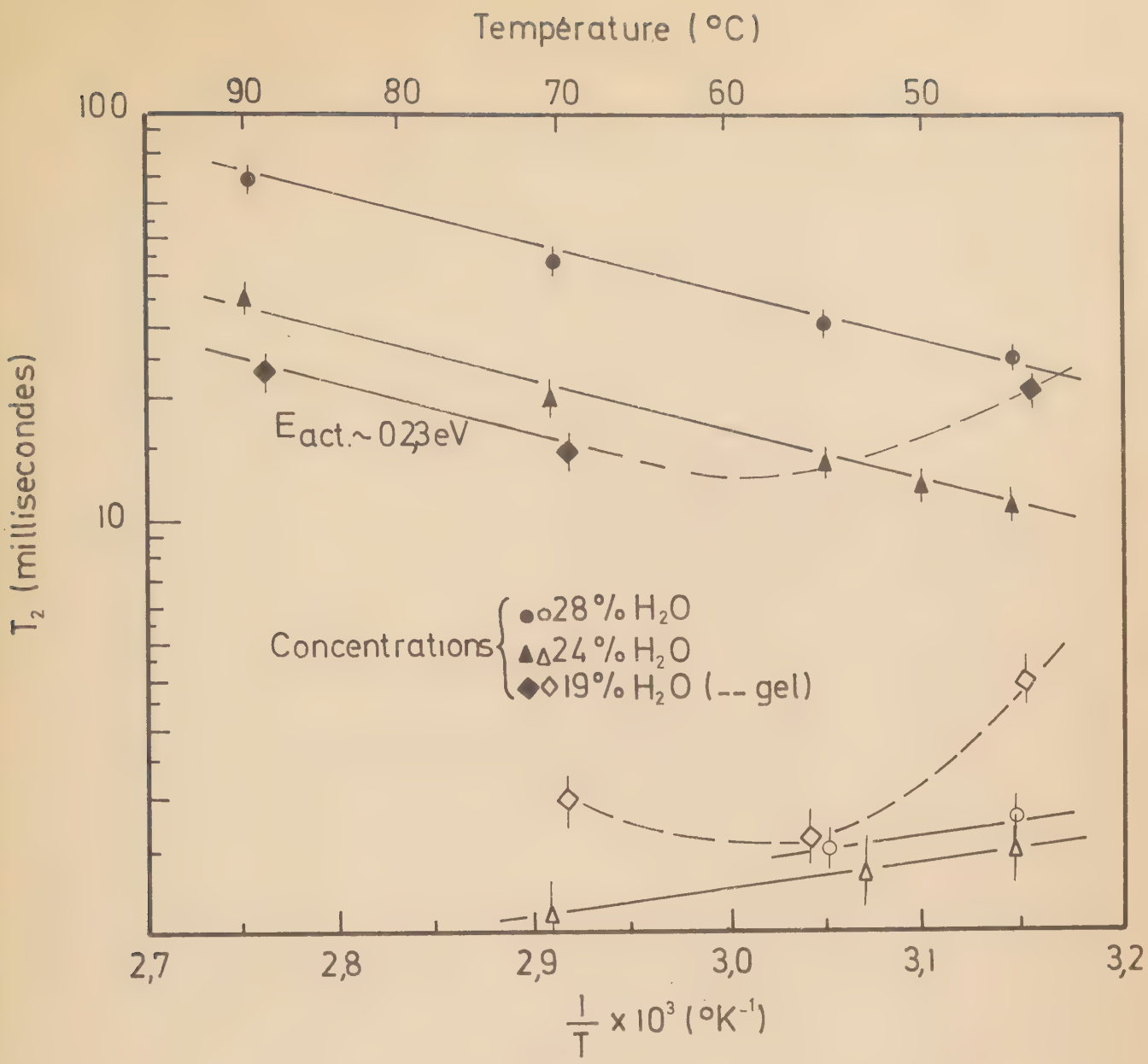


Figure 35 : Diagrammes d'Arrhénius des temps de relaxation transversale, T_2, de H_2O pour différentes concentrations en eau en phase lamellaire seule.

● ▲ ■ eau "adsorbée"

○ △ □ eau "libre"

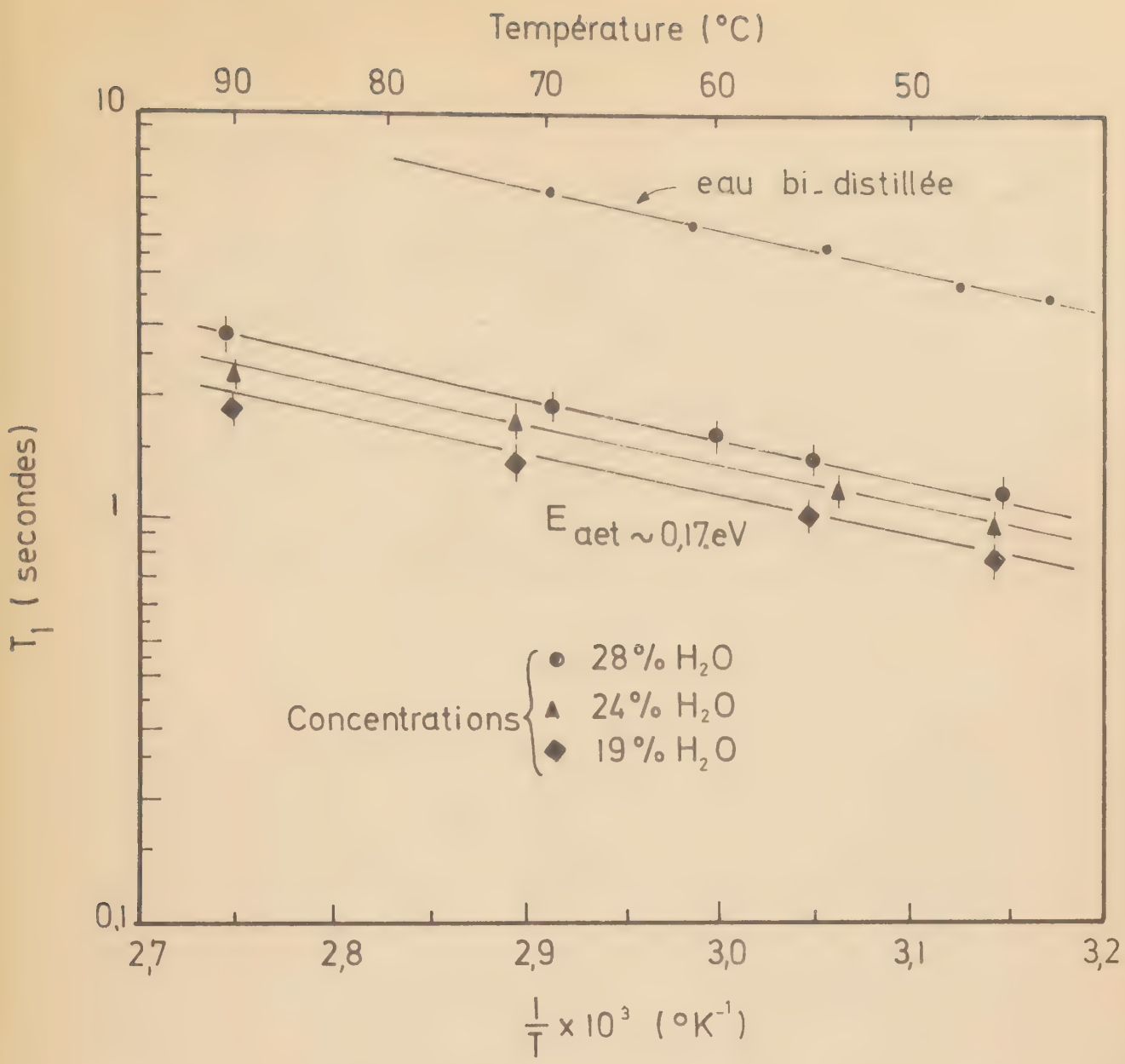


Figure 36 : Diagrammes d'Arrhénius du temps de relaxation longitudinale, T_1, de H_2O pour différentes concentrations en eau en phase lamellaire (mesurée à 30 Mhz).

3.2. D_2O en phase cubique

T_1 varie peu par rapport à la phase lamellaire mais T_2 augmente considérablement et devient dépendant de la température (figures 33, 34 et 34'). Nous faisons évidemment appel à la diffusion de D_2O sur la surface des têtes polaires pour expliquer ces changements. Puisque le T_2 augmente par rapport à la phase lamellaire, il faut supposer que le mouvement lent n'a plus rien à moduler, donc que la diffusion est plus rapide et module ν_ℓ en plus des couplages quadrupolaires résiduels de la phase lamellaire. La diffusion modulerait donc environ $\nu \sim 13$ khz et à 85°C.

$$\frac{1}{T_2} \sim \frac{1000}{60} = \frac{(2\pi)^2}{10}\nu^2\tau_D$$

entraîne pour la diffusion à l'échelle d'un élément de structure un temps $\tau_D \sim 1{,}5.10^{-8}$ s. Ici, comme dans les chaînes, ce temps de diffusion τ_D correspond au parcours d'une distance moyenne sur laquelle la dépendance angulaire des interactions est moyennée ; le temps de saut élémentaire τ_d doit être beaucoup plus court, de l'ordre de 10^{-9} s. On peut remarquer que les temps de diffusion et leurs énergies d'activation sont du même ordre pour les chaînes ($\Delta E \sim 0{,}25$ eV) et pour l'eau ($\Delta E \sim 0{,}23$ eV), il est donc possible que diffusions des chaînes et de l'eau "adsorbée" soient corrélées.

3.3. D_2O en phase hexagonale

De même que pour les chaînes il faut voir si les mouvements mis en évidence en utilisant les phases lamellaires et cubique peuvent rendre compte des effets observés dans l'hexagonale. Le diffusion ne module plus que la moitié du terme modulé en phase lamellaire par le mouvement lent, ce dernier module l'autre moitié et la moitié des couplages résiduels de la phase lamellaire, ainsi, $T_2^{-1})_{hex} = T_2)_{dif} + T_2)_{lent}$, on peut calculer $T_2)_{hex} \sim 13$ ms à 85°C, avec une dépendance en température introduite par la diffusion. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs mesurées.

3.4. H_2O

Les mesures sur l'eau légère (figures 35 et 36) doivent s'introduire dans ce schéma. Si on compare les valeurs de T_1 à celle obtenue pour l'eau distillée (figure 36) on peut mettre le T_1 sur le compte du mouvement de rotation rapide modulant l'interaction dipolaire intramoléculaire. Le T_1 étant inférieur à celui de l'eau distillée cette rotation est ralentie, on retrouve le temps τ_r de 10^{-11} s extrait des mesures sur D_2O. La diffusion précédente modulant le dipolaire intermoléculaire donne un bon ordre de grandeur pour T_2.

3.5. Remarque

Il ne faut pas écarter des effets dûs à la diffusion de l'eau entre grains cristallins, ou dans les défauts. Les modulations de l'anisotropie magnétique[53], de l'orientation des axes de gradients de champ peuvent introduire des relaxations. Pour l'instant nous ne pouvons chiffrer ni les interactions modulées, ni les temps caractéristiques de ces mouvements lents à partir des études sur l'eau.

III. CONCLUSION

Dans les phases liquide-cristallines nous avons rencontré l'eau sous deux états.

Certaines molécules évoluent librement dans un milieu borné, elles sont dans des régions où l'action électrique des têtes polaires est faible. Le manque d'information expérimentale ne nous permet pas de définir la situation exacte de cette eau (couche non chargée entre deux feuillets lipidiques, joints de grains, défauts...).

D'autres molécules sont soumises à des effets électriques intenses, elles sont en relation étroite avec les têtes polaires.

Nous ne pouvons détailler la nature de cette adsorption (liaison H, solvatation), nous parlons donc globalement d'effets de surface et nous proposons un modèle de comportement dynamique de cette eau adsorbée. Les molécules se réorientent assez rapidement, $\tau_r \sim 10^{-11}$ s à 85°C et $\Delta E \sim 0{,}17$ eV ; elles se déplacent (diffusion translationnelle) avec un temps de saut élémentaire $\tau_d \sim 10^{-9}$ s à 85°C et $\Delta E \sim 0{,}23$ eV dans la zone d'action des têtes polaires ; un mouvement lent, $\tau_\ell \sim 10^{-6}$ s, thermiquement peu activé module une partie des effets électriques vus par ces molécules.

Les mesures présentées dans le paragraphe précédent sont manifestement trop fragmentaires pour que ce modèle soit une certitude. Elles doivent être complétées :

- séparation des termes rapide et lent du T_1 de D_2O dans toute la gamme de température de la mésophase, dépendance en température du terme lent
- dépendance en fréquence du T_1 de H_2O
- rôle de la diffusion entre grains monocristallins (mesures de $T_{1\rho}$)
- affinement des mesures sur le signal de l'eau non adsorbée.

C O N C L U S I O N

Les résultats particuliers sont présentés dans les conclusions propres à chaque chapitre :

p. 49 pour les chaînes paraffiniques
p. 62 pour l'eau

Un fort courant d'intérêts se développe en faveur des études faites sur les phases liquide-cristallines des systèmes lyotropes, lipides-eau et savons-eau. Ces systèmes posent d'intéressants problèmes de chimie physique mais ils peuvent être aussi utilisés comme systèmes modèles dans les études de structures et de fonctions des membranes biologiques. Les lipides biologiques sont cependant des sytèmes complexes pour la R.M.N., nous n'avons donc travaillé que sur un système eau-savon, simple et structuralement bien connu. Notre but a été d'obtenir une vue d'ensemble de son comportement dynamique au niveau moléculaire afin de dégager les questions précises pouvant être posées à des systèmes plus complexes. Les résultats détaillés concernant les comportements des chaînes et de l'eau sont exposés dans la conclusion partielle propre à chaque chapitre.

Pour les chaînes, l'utilisation des effets géométriques propres à chaque structure ne nous a permis d'obtenir qu'une description commune aux trois phases. Les déformations ne sont quantitativement connues qu'en phase lamellaire, la diffusion ne l'est qu'en phase cubique. La phase hexagonale a permis de tester la cohérence de cette description. Les contributions des différents mouvements ayant été dégagées, il convient maintenant de revenir sur chacun d'eux. Une étude expérimentale correcte sera favorisée par l'obtention

- de molécules totalement deutérées, pour supprimer les interactions dipolaires entre chaînes protonées
- de molécules partiellement deutérées, pour isoler certains groupes de protons dans une chaîne
- de monocristaux orientés, pour dégager les dépendances angulaires des interactions.

On obtiendra ainsi des résultats plus spécifiques permettant d'abord une étude propre de la dynamique des spins dans une chaîne (jusqu'ici nos résultats R.M.N. ont été interprétés avec l'hypothèse de la température de spin, ce qui est une approximation grossière au niveau d'une chaîne). Ensuite, travaillant sur des molécules "isolées" nous pourrons fournir une meilleure analyse de la fonction de corrélation des déformations d'une chaîne. Il

faudra aussi introduire l'appui d'autres techniques, en particulier spectroscopiques permettant de détecter les sauts conformationnels[32]. Enfin la diffusion, elle aussi de grande importance biologique, doit être étudiée en phase lamellaire ; il existe cependant des techniques de marquages plus faciles à mettre en oeuvre que la R.M.N. dans ce cas particulier.

Nous avons déjà signalé les insuffisances de nos mesures sur l'eau et la nécessité de revenir sur les caractérisations du mouvement lent et de la diffusion par des méthodes R.M.N. classiques. La relaxation nucléaire des cations, celle de l'eau au contact de cations paramagnétiques doivent fournir de nombreux renseignements sur la nature de l'eau. Cependant nous ne pensons pas qu'il soit possible de préciser par la R.M.N. seule la nature de l'adsorption, il faut avoir recours à d'autres techniques (conductivité ionique[54], absorption et relaxation diélectriques, spectroscopie IR...).

Enfin, on remarque que pour l'eau adsorbée les paramètres dynamiques du mouvement lent ($\tau_\ell \sim 10^{-6}$ s, $\Delta E \simeq 0$) et de la diffusion ($\tau_d = 10^{-9}$ s à 85°C, $\Delta E \sim 0{,}23$ eV) sont proches de ceux mesurés pour les chaînes pour le mode de déformation lent ($\tau \sim 4.10^{-6}$, $\Delta E \simeq 0$) et la diffusion ($\tau_d = 10^{-9}$ s à 90°C, $\Delta E \simeq 0{,}25$ eV). Ceci suggère l'idée de corrélations entre les milieux aqueux et paraffiniques : le comportement de l'eau pourrait refléter les déformations des couches paraffiniques[55], la diffusion et les fluctuations d'orientations des têtes polaires. Les développements expérimentaux cités précédemment doivent permettre de décider si cette similitude importante est fortuite ou non.

A N N E X E

I. ENVELOPPE D'ECHOS EN PRESENCE D'EFFETS QUADRUPOLAIRES[56]

En raison des distributions des gradients de champ électrique l'élargissement de la raie d'absorption est inhomogène et n'est pas relié au temps de relaxation transverse T_2. De même la décroissance de l'enveloppe d'échos est en général fortement influencée par les effets quadrupolaires et ne peut fournir directement T_2. Nous allons rechercher dans quelles conditions la décroissance de l'enveloppe d'échos est uniquement due à la relaxation transverse.

1) Calcul de l'enveloppe d'échos

Nous calculons l'effet d'une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \beta_Q\right]$, l'intensité du champ RF $\vec{H}_1$ étant supposée suffisante pour affecter tout le spectre. L'hamiltonien d'un spectre en doublet, analogue à celui de la figure 5, s'écrit au premier ordre (chap. R.M.N. II) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}'_Q = -(\omega_o+\delta\omega)I_z + \frac{3e^2qQ}{8I(I-1)}(3\cos^2\theta-1)\left(I_z^2 + \frac{I(I+1)}{3}\right) \qquad (1)$$

$\delta\omega$ traduit la présence d'une inhomogénéité magnétique, supposée gaussienne, centrée sur ω_o, de largeur $\delta\omega_o$. L'effet relaxant des termes fluctuants n'étant pas pris en compte nous devrons corriger, en temps voulu, la forme de l'enveloppe d'échos par le terme de relaxation transverse $e^{-\frac{t}{T_2}}$. On peut considérer que pendant l'impulsion RF le système n'est en interaction qu'avec H_1 ; en dehors, son évolution est décrite par sa matrice densité $\sigma_{(t)}$ et l'amplitude du signal observé est

$$\langle I^+\rangle = T_r\{\sigma_{(t)}I^+\} = \sum_m \left[\frac{I(I+1)}{m(m+1)}\right]^{\frac{1}{2}} \langle m|\sigma_{(t)}|m+1\rangle \qquad (2)$$

A l'équilibre thermique, dans l'approximation des hautes températures

$$\sigma_{(o)} = I_z,$$

après l'application de la première impulsion $\frac{\pi}{2}$,

$$\sigma_{(o)} = I_x \cdot$$

Au temps τ, l'équation d'évolution de la matrice densité donne

$$\sigma_{(\tau)} = e^{-i\mathcal{H}'_Q\tau} I_x e^{i\mathcal{H}'_Q\tau}$$

d'où l'on déduit d'après (2) la forme de la précession libre

$$S_{(\tau)} = 2e^{-\frac{\delta\omega_o^2}{2}\tau^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\pi\Delta\nu_\theta\tau) f(\Delta\nu_\theta) d(\Delta\nu_\theta)$$

où $f(\Delta\nu_\theta)$ est la fonction de distribution du spectre quadrupolaire, dans notre cas la distribution de poudre (chap. R.M.N. II) ; la précession libre est bien la transformée de Fourier du spectre. Quand l'inhomogénéité magnétique est faible c'est une fonction oscillante de période voisine de $\frac{2}{\Delta\nu}$, de temps de décroissance (non exponentielle) de l'ordre de $\frac{1}{\pi\Delta\nu}$, on ne peut donc en tirer des informations concernant la relaxation transversale.

Au temps τ on applique une second impulsion β_Q. Cette rotation d'angle β, autour d'un axe déphasé de ϕ, dans le plan xOy du trièdre tournant, par rapport à celui de la première impulsion est représentée par l'opérateur

$$\mathcal{R}_{\beta_Q} = e^{-i\phi I_z} R e^{i\phi I_z} \quad \text{où} \quad R = e^{-i\beta I_y}$$

Pour $t > \tau$ la matrice densité s'écrit :

$$\sigma_{(t)} = e^{-i\mathcal{H}'_Q(t-\tau)} \mathcal{R}_{\beta_Q} \sigma_{(\tau)} \mathcal{R}^{-1}_{\beta_Q} e^{i\mathcal{H}'_Q(t-\tau)}$$

et son élément de matrice $\langle m|\sigma_{(t)}|m+1\rangle$, dans l'expression du signal recueilli (2) :

$$\sum_{m'} \left[\frac{I(I+1)}{m'(m'+1)}\right]^{\frac{1}{2}} \left[e^{-i\delta\omega(t-2\tau)} e^{i\pi\Delta\nu_\theta\left[(2m+1)(t-\tau)-(2m'+1)\tau\right]} e^{i2\phi} R_{m,m'} R^{-1}_{m',m+1} + \right.$$

$$\left. + e^{i\delta\omega t} e^{i\pi\Delta\nu_\theta\left[(2m+1)(t-\tau)+(2m'+1)\tau\right]} R_{m,m'} R^{-1}_{m'+1,m+1} \right] \quad (3)$$

Les éléments de matrice de R sont les coefficients de Wigner[57]. Pour I = 1, les différents termes sont en phase, indépendamment de $\Delta\nu$ et $\delta\omega$, quand t = 0 et t = 2τ. La cohérence à t = 0 correspond à la précession libre, celle à t = 2τ correspond à l'écho obtenu après la seconde impulsion. (Contrairement au cas I > 1[58] il n'y a pas d'autres échos à $t \neq 2\tau, 0$). L'amplitude de l'écho à t = 2τ, pour I = 1, après une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \beta_{\hat{Q}}\right]$, compte tenu de la relaxation transversale est :

$$E_{(2\tau)} = e^{-\frac{2\tau}{T_2}}\left\{\sin^2\beta\left(e^{-2\delta\omega_o^2\tau^2} - e^{-i2\hat{Q}}\right) + \cos\beta\left[(1+\cos\beta)e^{-2\delta\omega_o^2\tau^2} + (1-\cos\beta)e^{i2\hat{Q}}\right]\int_{-\infty}^{+\infty}\cos(\pi\Delta\nu_\theta\tau)f(\Delta\nu_\theta)d(\Delta\nu_\theta)\right. \qquad (4)$$

2) Etude expérimentale

Les mesures ont été faites à 5 Mhz, sur les deutérons d'un échantillon $C_{12}K$-52 % D_2O en phase hexagonale à 20°C. Pour éviter les effets d'inhomogénéité de H_1, qui entraînent une distribution des angles β, nous avons utilisé un petit échantillon placé au centre d'une longue bobine. Pour une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_o\right]$ en champ H_o inhomogène la décroissance exponentielle se fait en T_2 = 8 ms. Connaissant $\Delta\nu$ = 0,81 khz et T_2 = 8 ms nous pouvons calculer $E_{(2\tau)}$ pour une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \pi)_o\right]$. Les résultats théoriques et expérimentaux sont comparés sur la figure 37.

Ainsi qu'il a été montré dans l'étude sur l'eau, le spectre d'un tel échantillon présente une raie centrale, ce signal échappe aux mesures précédentes : avec une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \pi)_o\right]$ il est inaccessible sous la modulation, avec une séquence $\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_o\right]$ $E_{(2\tau)} = e^{-\frac{2\tau}{T_2}}(e^{-2\delta\omega_o^2\tau^2} - 1)$, on ne peut donc étudier tout signal dont le temps de décroissance est de l'ordre de $(\delta\omega_o)^{-1}$ (dans notre cas $(\delta\omega_o)^{-1} \sim 300$ µs et le T_2 extrait de mesures, peu précises, de largeur de la raie centrale est de 600 µs).

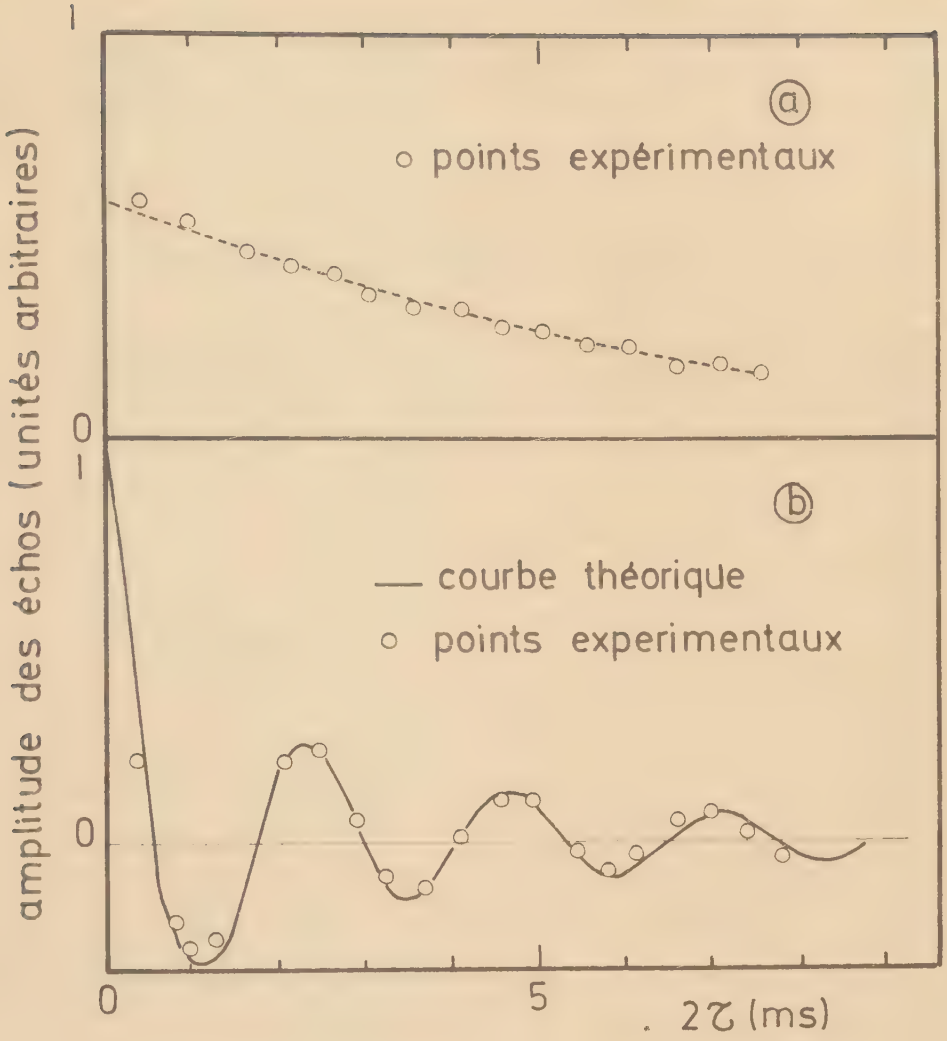


Figure 37

Enveloppes d'échos des deutérons, obtenues à la fréquence de 5 Mhz dans le système $C_{12}K$- 52% D_2O à 24°C.

a) séquence $[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2})_o]$

b) séquence $[\frac{\pi}{2} - \pi)_o]$

II. COUPLAGES QUADRUPOLAIRES DU DEUTERON

Seuls les ordres de grandeur des couplages $V_Q = \frac{e^2qQ}{h}$ nous intéressent afin d'éclairer la discussion de la seconde partie.

1) Molécules D_2O libre

Le gradient de champ électrique au site du deutérium est créé par la structure électronique de la liaison O-D. On calcule [59] et on mesure [60] un couplage quadrupolaire de l'ordre de 300 khz.

2) Molécule D_2O liée par liaison H

La liaison hydrogène O_1-D...O_2 déplace les électrons de O_1 vers O_2, la dissymétrie est moins forte que dans 1. On calcule [59] et on mesure [61] pour la glace lourde un couplage de l'ordre de 215 khz. Ce couplage dépend évidemment de la molécule sur laquelle se fixe D_2O et les valeurs obtenues dans les hydrates cristallins peuvent différer de cette dernière, par exemple environ 240 khz dans $LiSO_4$-D_2O [62]. Toute réorientation rapide de D_2O brise les liaisons H et module les facteurs angulaires $(3\cos^2\theta-1)$ des interactions quadrupolaires résiduelles. Une réorientation autour d'un axe introduit un facteur de réduction car

$$\langle 3\cos^2\theta-1\rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)(3\cos^2\gamma-1)$$

où α est l'angle des axes de rotation et du gradient et γ l'angle du champ magnétique et de l'axe de rotation (chap. R.M.N. I). Dans le cas d'une rotation autour de l'axe de symétrie C_{2v} de D_2O, $\alpha \sim 52°$ et le facteur de réduction $\frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1) = 0{,}07$. Quand la rotation devient isotrope $\langle 3\cos^2\theta-1\rangle = 0$, le système de raies quadrupolaires se résoud en une raie unique.

3) Molécules D_2O solvatant un ion

Le champ E créé par une charge électrique e à une distance r, $E = \frac{e}{D_r r^3}$ où D_r est la constante diélectrique en r, le gradient de champ

$$\frac{dE}{dr} = eq = \frac{-2e}{D_r r^3}$$

Au voisinage de l'ion les champs locaux sont très intenses (de l'ordre de 10^6 V/cm), il y a saturation diélectrique et $D_r \sim 5$ dans la première couche de solvatation[63]. Les gradients vus par les deutérons d'une molécule d'eau solvatante sont à l'origine d'un couplage quadrupolaire $\frac{e^2qQ}{h} \sim 2$ khz. Cette évaluation, ne prenant pas en compte ni l'électrostriction ni la polarisation des liaisons par le champ ionique est certainement trop faible. En fait, la nature des interactions eau-ion est complexe[64] et tout essai d'évaluation plus précise devient vite spéculatif.

4) Répartition des charges entre les surfaces de têtes polaires

Dans un système lamellaire nous considérons la couche d'eau comprise entre deux surfaces parallèles de têtes polaires (figure 38). La présence de charges dans ce milieu est régie par l'équilibre $RCO_2K \rightleftarrows RCO_2^- + K^+$. Nous définissons une densité superficielle négative $-\sigma$ sur les plaques, une densité volumique de charges ponctuelles positives $\rho_{(x)} = \rho_{(o)}\, e^{-\frac{eV_{(x)}}{kT}}$ entre les plaques, $V_{(x)}$ est le potentiel électrique du milieu (nous renonçons à décrire des effets à l'échelle atomique). La répartition des charges dans le volume dV entre les plaques obéit à l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{D}\left[-\sigma(\delta_{(x-\frac{d}{2})} + \delta_{(x+\frac{d}{2})}) + \rho_{(o)}\, e^{-\frac{eV}{kT}}\right] \qquad (1)$$

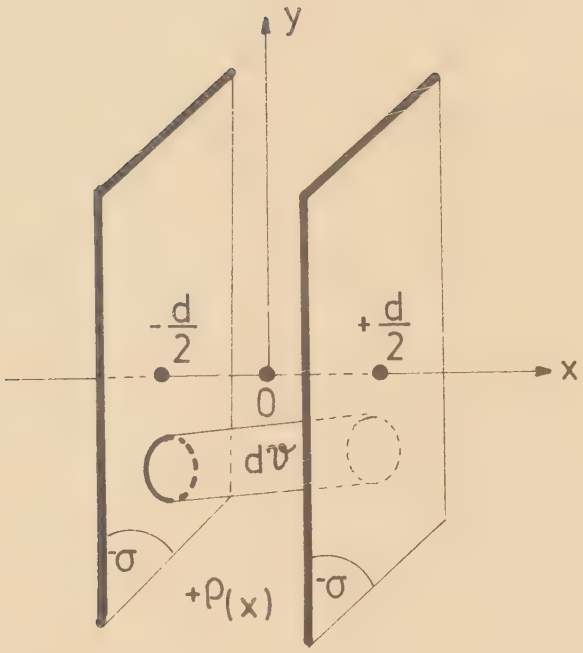


Figure 38

Diagramme présentant l'espace occupé par les charges positives entre deux plaques chargées négativement.

Le problème est symétrique par rapport au plan médian séparant les deux plaques, nous posons $V_{(o)} = 0$ et $\frac{dV}{dx})_{-\frac{d}{2}} = -\frac{dV}{dx})_{\frac{d}{2}}$. On peut voir, de façon évidente, que le champ $-\frac{dV}{dx}$ dû aux charges superficielles est nul entre les plaques, elles ne jouent aucun rôle dans la répartition des charges positives qui résulte donc de leur répulsion mutuelle.

Avec $\frac{d}{dx}(\frac{dV}{dx})^2 = 2\frac{dV}{dx}\frac{d^2V}{dx^2}$ et les conditions aux limites sur le potentiel (1) devient :

$$(\frac{dV}{dx})^2 = \frac{8\pi\rho_o kT}{D}(e^{-\frac{eV}{kT}} - 1) \qquad (2)$$

qui donne

$$e^{-\frac{eV}{kT}} = \frac{\rho}{\rho_o} = 1 + tg^2 e\sqrt{\frac{2\pi\rho_o}{D\ kT}}|x| \qquad (3)$$

ρ_o est relié à σ en écrivant la neutralité électrique du système

$$\rho_o \int_o^{\frac{d}{2}} e^{-\frac{eV}{kT}} dx = \sigma \qquad \text{soit}$$

$$\sigma = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\rho_o DkT}{2}}\ tg(\frac{e}{2}\sqrt{\frac{2\pi\rho_o}{D\ kT}}\ d) \qquad (4)$$

Si on suppose que l'ionisation est totale $\sigma = \frac{e}{S}$ (S surface par tête polaire). On peut alors calculer $V_{(x)}$, $\rho_{(x)}$ ainsi que le couplage quadrupolaire $\frac{e^2qQ}{h}$ vu par un deutéron dans la distribution de charges $\rho_{(x)}$

$$eq = \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2V}{dx^2} = 4\pi\rho e \quad \text{(les charges négatives ne contribuant pas au champ entre les plaques).}$$

Les résultats, en fonction de différentes distances entre plaques sont donnés sur la figure 39. On peut voir que les charges positives restent proches des plaques négatives (distance moyenne ~ 1 Å) et que les couplages quadrupolaires résultant sont trop faibles pour rendre compte à eux seuls des effets observés.

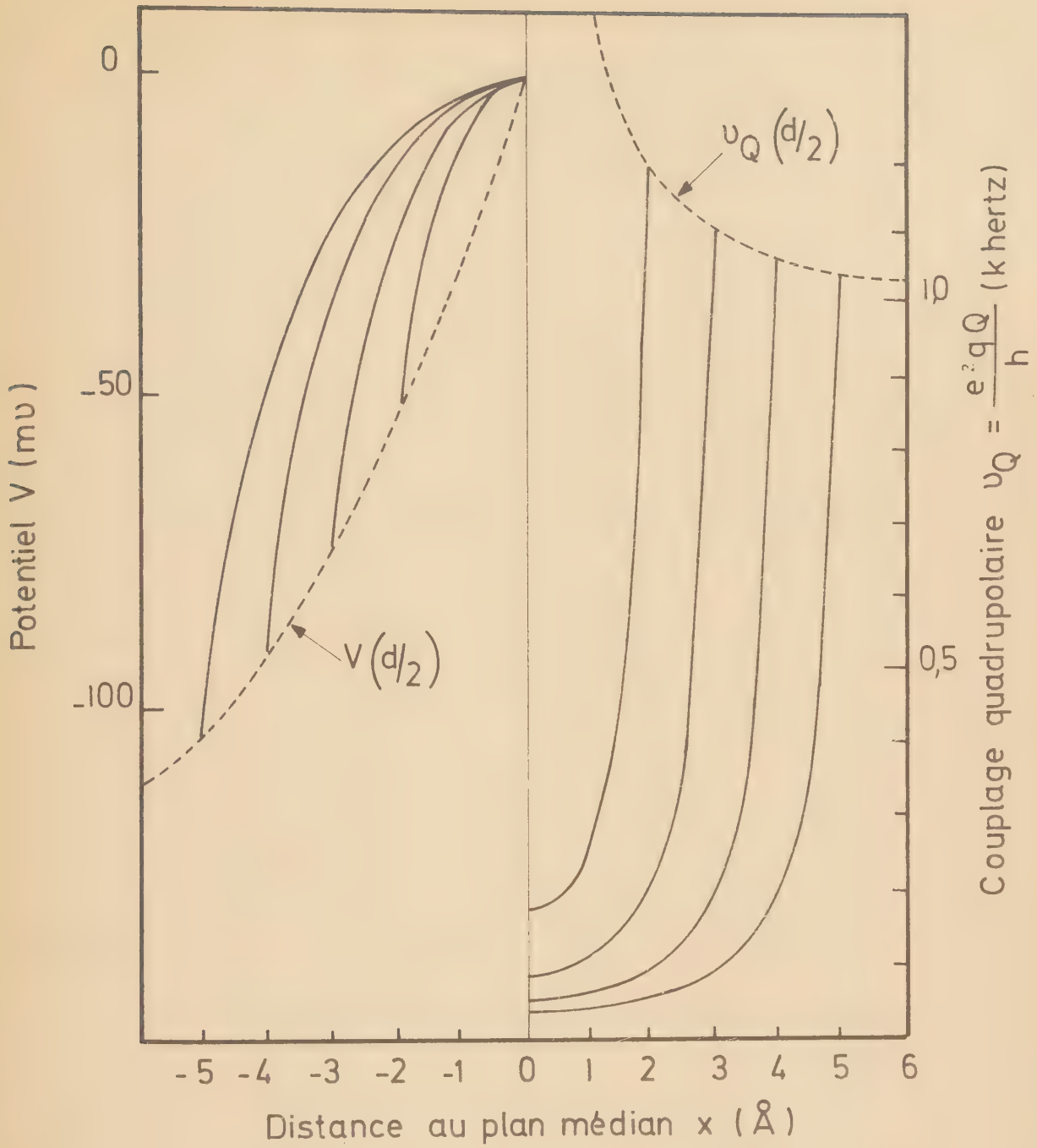


Figure 39

Variations du potentiel entre les plaques et du couplage quadrupolaire pour des deutérons en fonction de la distance au plan médian. Chaque courbe correspond à un écartement d des plaques (d = 2, 4, 6, 8, 10 Å).

NOTES ET REFERENCES

1. V.LUZZATI, H.MUSTACCHI, A.SKOULIOS et F.HUSSON
Acta Cryst., 13, 660 (1960)

2. F.HUSSON, H.MUSTACCHI et V.LUZZATI
Acta Cryst., 13, 668 (1960)

3. F.REISS-HUSSON, Thèse doctorat d'état, Strasbourg (1963)

4. J.M.VINCENT et A.SKOULIOS, Acta Cryst., 20, 432 (1966)
20, 441 (1966)
20, 447 (1966)

5. Pour une revue générale incluant les lipides biologiques voir V.LUZZATI dans "Problèmes physiques dans les systèmes biologiques", Ecole d'été de Physique Théorique, Les Houches 1969, édité chez Gordon and Breach (1970)

6. J.W.Mc BAIN et W.W.LEE, Oil and Soap, 20, 97 (1943)

7. V.LUZZATI, A.TARDIEU, T.GULIK-KRZYWICKI, E.RIVAS et F.REISS-HUSSON, Nature, 220, 485 (1968)

8. S.EINS, Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 11, 119 (1970)
R.R.BALMBRA, D.A.NUCKNALL et J.S.CLUNIE, idem, 11, 173 (1970)
D.W.DEAMER, R.LEONARD, A.TARDIEU et D.BRANTON
Bicchim.Biophys.Acta, 219, 47 (1970)

9. A.S.WAGGONER et L.STRYER, Proc.Nat.Acad.Sci.USA, 67, 579 (1970)

10. H.M.Mc CONNEL et B.GAFFNEY Mc FARLAND,
Quat.Rev.Bioph., 3, 91 (1970)

11. C.P.SLICHTER, "Introduction to magnetic resonance", Harper and Row, New York (1963)
A.ABRAGAM, "Principles of Nuclear Magnetism", The Clarendon Press, Oxford (1961)

12. M.GOLDMAN, "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", The Clarendon Press, Oxford (1970)

13. R.L.STROMBOTNE et E.L.HAHN, Phys.Rev., 133A, 1616 (1964)
J.JEENER, R.DUBOIS et P.BROEKAERT, Phys.Rev., 139A, 1959 (1965)

14. S.R.HARTMANN et E.L.HAHN, Phys.Rev., 128, 2042 (1962)
D.C.DOUGLASS et G.P.JONES, J.Chem.Phys., 45, 956 (1966)

15. H.Y.CARR et E.M.PURCELL, Phys.Rev., 94, 630 (1954)

16. S.MEIBOOM et D.GILL, Rev.of Sc.Instr., 29, 688 (1958)

17. J.G.POWLES et J.M.STRANGE, Proc.Phys.Soc., 82, 6 (1963)

18. J.JEENER et P.BROEKAERT, Phys.Rev., 157, 232 (1967)

19. A.COSTE, D.LAMBERT et J.LEGRE, note de travail ESU n° 1216, DPC/ESU, CEN Saclay

20. R.F.GRANT et B.A.DUNELL, Can.J.Chem., 38, 1951, 2395 (1960)

21. K.D.LAWSON et T.J.FLAUFT, J.Phys.Chem., 69, 4256 (1965)

22. S.A.PENKETT, A.G.FLOOK et D.CHAPMAN, Chem.Phys.Lipids , 2, 273 (1968)

23. J.R.HANSEN et K.D.LAWSON, Nature, 225, 542 (1970)

24. La taille du signal d'absorption R.M.N. dépend de l'amplitude du champ radiofréquence excitateur $\vec{H}_1$. Le signal passe par un maximum quand la puissance radiofréquence induit suffisamment de transition pour contrebalancer les retours à l'équilibre dûs à la relaxation ; au-delà les niveaux nucléaires se saturent, le signal décroît. Le maximum d'amplitude est atteint pour $(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 = 1$

25. J.CHARVOLIN et P.RIGNY, Mol.Cryst. and Liq.Cryst., 15, 211 (1971)

26. A.ABRAGAM, ref^ce 11 chap. X

27. J.CHARVOLIN et P.RIGNY, J.Magn.Res., 4, 40 (1971)

28. G.J.T.TIDDY, Nature, Phys.Sc., 230, 136 (1971)

29. E.R.ANDREW, J.Chem.Phys., 18, 607 (1950)

30. J.E.ANDERSON et W.P.SLICHTER, J.Phys.Chem., 69, 3099 (1965)

31. M.P.Mc DONALD et W.E.PEEL, Trans.Far.Soc., 67, 890 (1971)

32. J.L.LIPPERT et W.L.PETICOLAS, Proc.Nat.Acad.Sci.USA, 68, 1572 (1971)

33. G.AGREN, à paraître

34. Pour une revue générale de la dynamique des polymères linéaires voir
E.DUBOIS-VIOLETTE, Thèse doctorat d'état, 1^ère partie, Orsay (1971)

35. P.E.ROUSE, J.Chem.Phys., 21, 1272 (1953)

36. Les chaînes petites (N = 8-16-32), de longueurs analogues à celles des savons, ont aussi un comportement type Rouse
P.H.VERDIER, J.Chem.Phys., 45, 2122 (1966)
J.Chem.Phys., 52, 5512 (1970)

37. E.DUBOIS-VIOLETTE, F.GENY, L.MONNERIE et O.PARODI, J.Chim.Phys., 66, 1865 (1969)

38. A.ABRAGAM, Refce 11 p. 430 f.f.

39. K.van PUTTE, J.Magn.Res., 2, 216 (1970)

40. La distinction entre mouvements lents et rapides ressort aussi des mesures de T_1 entre 3 et 60 Mhz faites sur un système voisin par
L.A.Mc LACHLAN, D.F.S.NATUSCH et R.H.NEWMAN, J.Magn.Res., 4, 358 (1971)

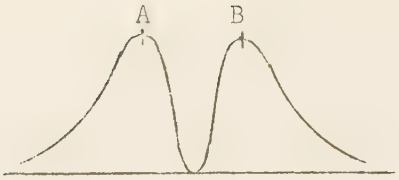
41. K.D.LAWSON et T.J.FLAUTT, J.Phys.Chem., 72, 2066 (1968)

42. G.E.PAKE, J.Chem.Phys., 16, 327 (1948)

43. Une autre possibilité serait que les molécules d'eau soient fixées mais que l'échange protonique entre molécules voisines ($H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$ et $H_2O + OH^- \rightarrow HO^- + H_2O$) soit responsable de la disparition de la structure. On peut vérifier que ce mouvement est trop lent ($\tau \sim 10^{-3}$ s) pour intervenir :
S.MEIBOOM, J.Chem.Phys., 34, 375 (1961)

44. J.CHARVOLIN et P.RIGNY, J.de Phys., 30C$_4$, 76 (1969)

45. L'observation classique d'une raie d'absorption par détection au lock-in (H_1 non saturant, passage et modulation lents par rapport à la relaxation nucléaire) est difficile quand les temps de relaxation sont longs. C'est le cas pour D_2O en phase cubique. En maintenant la condition du passage lent, mais avec un H_1 saturant et une modulation rapide, on enregistre en dispersion un signal de forme caractéristique dite en M symétrique :



pour un liquide AB = $2H_1\sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$

pour un solide AB = $2\sqrt{(m_2+H_1^2)(\frac{1}{3}m_2+H_1^2)}$

I.SOLOMON et J.EZRATTY, Phys.Rev., 127, 78 (1962)
J.FRAISSARD, I.SOLOMON, J.de Chim.Phys., 676 (1963)

46. G.LINDBLOM et B.LINDMAN, Third International Liquid Crystal Conference (Berlin, août 1970) à paraître dans Mol.Cryst. and Liq.Cryst.
N.O.PERSSON et A.JOHANSSON, Acta Chem.Scand., 25, 2118 (1971)

47. S.LEVINE, J.MINGINS et G.M.BELL, "The discrete ion effect in ionic double layer theory", J.Electroanal.Chem., 13, 280 (1967)

48. K.D.LAWSON et T.J.FLAUTT, J.Phys.Chem., 72, 2066 (1968)
N.PERSSON et A.JOHANSSON, Acta Chem.Scand., 25, 2118 (1971)
A.JOHANSSON et T.DRAKENBERG, Mol.Cryst. and Liq.Crystals, 14, 23 (1971)
R.BLINC et al, Third International Liquid Crystal Conference (Berlin, août 1970), à paraître dans Mol.Cryst. and Liq.Cryst.

49. J.R.ZIMMERMAN et W.E.BRITTIN, J.Phys.Chem., 61, 1328 (1957)

50. H.ALLOUL et C.FROIDEVAUX, J.P.C.S., 29, 1623 (1968)
J.CHARVOLIN et P.RIGNY, C.R.Acad.Sc.Paris, 269B, 224 (1969)

51. Dans le cas usuel la relaxation transversale est le fait de collisions faibles, il faut de nombreux chocs pour déphaser les composantes transversales. Si τ^{-1} est la fréquence de collision $\tau \ll T_2$ et $T_2^{-1} \propto \tau$. Au contraire quand l'interaction lors de la collision, est suffisamment forte pour relaxer un choc suffit et $T_2 \propto \tau$. Les dépendances en température sont donc inverses.
T.J.SWIFF et R.E.CONNICK, J.Chem.Phys., 37, 307 (1962)
J.Chem.Phys., 41, 2553 (1964)

52. Le T_1 à 90°C de D_2O libre est 1,65 s et présente, au-dessus de 40°C, une énergie d'activation d'environ 0,17 eV
D.E.WOESSNER, J.Chem.Phys., 40, 2341 (1964)

53. T.DRAKENBERG, A.JOHANSSON et S.FORSEN, J.Phys.Chem., 74, 4528 (1970)

54. J.FRANCOIS, Thèse Doctorat d'état, Strasbourg (1968)
J.de Phys., $30C_4$, 84 (1969)

55. P.G.de GENNES, J.de Phys., $30C_4$, 65 (1969)

56. J.CHARVOLIN et P.RIGNY, C.R.Acad.Sc.Paris, 269B, 224 (1969)

57. A.R.EMONDS, "Angular Momentum in quantum Mechanics", p.55, Princeton Press (1960)

58. I.SOLOMON, Phys.Rev., 110, 61 (1958)

59. M.WEISSMANN, J.Chem.Phys., 44, 422 (1966)

60. E.B.TREACY et Y.BEERS, J.Chem.Phys., 36, 1473 (1962)

61. P.WALDSTEIN, S.W.RABIDEAU et J.A.JACKSON, J.Chem.Phys., 41, 3407 (1964)

62. KETUDAT et POUND, J.Chem.Phys., 26, 708 (1957)
Une revue générale de la résonance du deutéron dans des hydrates cristallins est donnée dans
T.CHIBA, J.Chem.Phys., 41, 1352 (1964)

63. D.C.GRAHAME, J.Chem.Phys., 18, 903 (1950)

64. J.E.DESNOYERS et C.JOLICOEUR dans "Modern aspects of electrochemistry" vol.5, p.1, édité par Bockris et Conway chez Plenum Press (1969).